



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA**  
**E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**EFEITO DE COMPATIBILIZANTES NO DESEMPENHO DE SISTEMAS**  
**PP/ARGILA ORGANOFÍLICA**

João Emídio da Silva Neto

Campina Grande

Fevereiro/2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DE COMPATIBILIZANTES NO DESEMPENHO DE SISTEMAS**  
**PP/ARGILA ORGANOFÍLICA**

João Emídio da Silva Neto

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais  
como requisito parcial à obtenção do  
título de MESTRE EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho

Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tatianny Soares Alves

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande

Fevereiro/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586e      Silva Neto, João Emídio da.  
              Efeito de compatibilizantes no desempenho de sistemas PP/argila organofílica / João Emílio da Silva Neto. – Campina Grande, 2015.  
              85 f. : il. color.

              Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

              "Orientação: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho; Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Tatianny Soares Alves".  
              Referências.

              1. Polipropileno. 2. Nanocompósitos. 3. Compatibilizante. 4. Co-intercalante. 5. Propriedades Mecânicas. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Alves, Tatianny Soares. III. Título.

CDU 678.742.3(043)

## **DEDICATÓRIA**

A DEUS, por ser essencial em minha vida, me dando força e coragem durante toda esta caminhada.

A meus Pais, irmãos, e minha namorada Larissa, que não mediram esforços para me ajudar a vencer mais esta etapa em minha vida.

## **VITAE DO CANDIDATO**

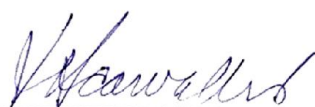
- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2011).

**EFEITO DE COMPATIBILIZANTES NO DESEMPENHO DE SISTEMAS  
PP/ARGILA ORGANOFÍLICA**

**João Emídio da Silva Neto**

Dissertação aprovada em 09 de fevereiro de 2015, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:

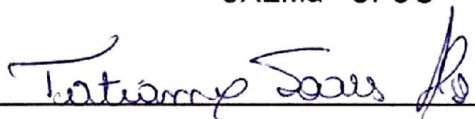


---

Prof. Dra. Laura Hecker de Carvalho

Orientadora

UAEMa - UFCG

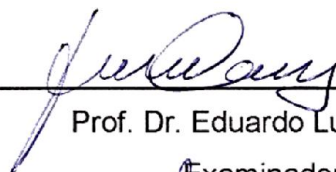


---

Prof. Dra. Tatianny Soares Alves

Coorientadora

UFPI

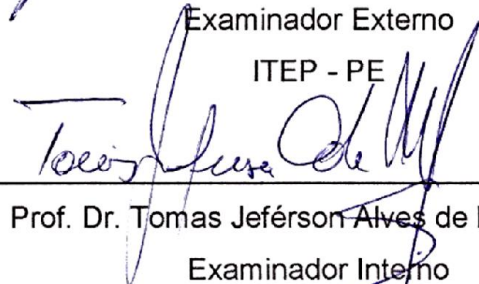


---

Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

Examinador Externo

ITEP - PE



---

Prof. Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo

Examinador Interno

UAEMa - UFCG

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pois sem ele não teria forças para essa jornada.

À Minha família, agradeço pelo apoio, compreensão e segurança, dando a certeza de que não estou sozinho nessa caminhada.

À minha orientadora, Professora Laura Hecker de Carvalho, peça fundamental para que pudesse concluir este trabalho, pelo incentivo e orientação, sempre de forma dedicada, e pelo imensurável apoio durante todo o mestrado.

À Professora Tatianny Soares Alves, pela amizade, por seus ensinamentos, pelo treinamento nos equipamentos de processamento e pela confiança ao longo das minhas atividades durante o mestrado.

Ao Professor Eduardo Luis Canedo, pela ajuda e ensinamentos transmitidos, bem como por ter aceitado participar da banca examinadora.

Ao Professor Tomas Jeferson Alves de Mélo, por ter aceitado o convite para participação na banca examinadora.

Aos amigos, Diego, Romulo, Tatiara, Albaniza, Tiane, Aline, Luanna, Raffaella e aos demais colegas pelo incentivo e apoio constantes.

À Vanessa, pelos ensaios de difração de raios-X.

A André, Sr Gilberto, Emanuel e demais funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais pela ajuda e suporte para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG pelos ensaios mecânicos e caracterizações por microscopia eletrônica de varredura.

À Marcia, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção e delicadeza com a qual sempre me atendeu.

A Sérgio, por todas as vezes que me ajudou no conserto dos equipamentos no laboratório.

A Braskem, Southern Clay Products, Chemtura e Convip pelo fornecimento dos materiais utilizados nesse estudo.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

A Universidade Federal de Campina Grande, em especial a todos os professores que fazem parte do PPG-CEMat, pela formação durante a graduação e neste mestrado.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para que mais essa vitória fosse conquistada.



## RESUMO

Neste trabalho, utilizando a técnica de intercalação por fusão, foram preparados híbridos à base de polipropileno homopolímero com 5% em peso de argila bentonítica organofílica, compatibilizante polipropileno enxertado com anidrido maleico em teores de 5 e 15%, e co-intercalante erucamida em teores de 0,5 e 1,0%. Os sistemas foram processados em misturador interno e extrusora dupla rosca corrotacional interpenetrante, sob uma única condição de processamento. Os híbridos foram caracterizados por índice de fluidez (MFI), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), difração de raios-X (DRX), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e propriedades mecânicas em tração e impacto. Os resultados de índice de fluidez evidenciaram a redução deste parâmetro com a adição da argila e/ou aditivos (compatibilizante e co-intercalante), indicando aumento da viscosidade nos sistemas. Por DSC e TG foi possível observar que a presença da argila e do agente compatibilizante elevou a estabilidade térmica dos materiais quando comparados ao polipropileno puro. Os resultados de difração de raios X mostraram aumento da distância interplanar basal  $d_{(001)}$  dos sistemas, formando estruturas intercaladas, em especial nas composições em que o agente co-intercalante foi empregado. A resistência à tração dos sistemas não foi afetada significativamente, mas foi observado um aumento no módulo de elasticidade e na resistência ao impacto com a incorporação dos compatibilizantes. A microscopia eletrônica de transmissão revelou a formação de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliadas e/ou intercaladas.

**Palavras-chave:** nanocompósitos, polipropileno, compatibilizante, co-intercalante, propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

In this work, hybrids of polypropylene homopolymer containing 5% by weight organoclay, 5 and 15% maleic anhydride grafted polypropylene and 0.5 and 1.0% erucamide, respectively, were prepared by melt intercalation. The systems were processed in an internal mixer and corotating twin screw extruder, at a single processing condition. The hybrids were characterized by melt flow index (MFI), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD), optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and tensile and impact properties. Melt flow rate results showed a decrease in this parameter with clay and/or additives (compatibilizer and co-intercalant) addition, which indicates an increase in the system's viscosity. DSC and TG, data suggested that the thermal stability of the systems increased with clay and coupling agent incorporation. X-ray diffraction results showed increased basal interplanar distance  $d_{(001)}$  of the systems forming intercalated structures, in particular in compositions where the co-intercalating agent was utilized. The tensile strength of the systems was not significantly affected, however, an increase on elastic modulus and on impact resistance was observed with the additives incorporation. Transmission electron microscopy revealed the formation of partially exfoliated and/or intercalated nanocomposites.

**Keywords:** nanocomposites, polypropylene, compatibilizer, co-intercalation, mechanical properties.

## **PUBLICAÇÕES**

### Trabalhos Publicados:

João Emídio da S. Neto; Tatiara Gomes de Almeida; Laura Hecker de Carvalho; Tatianny Soares Alves. Efeito do uso de um agente compatibilizante e de um agente co-intercalante nas propriedades dinâmico-mecânicas de sistemas pp-argila. In: IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - CBRATEC, 2014, Serra Negra - SP.

João Emídio da S. Neto; Tatiara Gomes de Almeida; Laura Hecker de Carvalho; Tatianny Soares Alves. Efeito do polipropileno enxertado com anidrido maleico e do co-intercalante cis-13-docosenamida na estrutura e propriedades mecânicas de sistemas pp/argila organofílica. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBCIMAT, 2014, Cuiabá.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES.....</b>	<b>XVI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>4</b>
3.1 NANOTECNOLOGIA .....	4
3.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	4
3.2.1 Tipos de estrutura de nanocompósitos polímero/argila.....	5
3.2.2 Métodos de obtenção de nanocompósitos.....	6
3.3 POLIPROPILENO .....	8
3.3.1 Tipos de Polipropileno.....	11
3.4 MONTMORILONITA .....	11
3.5 ORGANOFILIZAÇÃO.....	13
3.6 ANIDRIDO MALEICO .....	13
3.7 ERUCAMIDA .....	15
3.8 PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS.....	16
3.9 EXTRUSORA DUPLA ROSCA .....	17
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA .....</b>	<b>21</b>
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
5.1 MATERIAIS.....	28
5.1.1 Matriz polimérica .....	28
5.1.2 Argila .....	28

5.1.3 Compatibilizante e agente co-intercalante .....	28
5.2 MÉTODOS.....	29
5.2.1 Preparação dos nanocompósitos.....	29
5.2.2 Caracterização dos insumos e dos nanocompósitos .....	32
5.2.2.1 Índice de Fluidiez .....	32
5.2.2.2 Caracterização térmica dos nanocompósitos.....	32
5.2.2.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	32
5.2.2.2.2 Termogravimetria (TG).....	33
5.2.2.3 Caracterização estrutural dos nanocompósitos.....	34
5.2.2.3.1 Difração de raios X (DRX) dos nanocompósitos .....	34
5.2.2.3.2 Microscopia Óptica (MO) dos nanocompósitos.....	34
5.2.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	35
5.2.2.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	35
5.2.2.4 Caracterização Mecânica dos nanocompósitos .....	35
5.2.2.4.1 Ensaio de tração .....	35
5.2.2.4.2 Ensaio de impacto.....	36
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
6.1 RESULTADOS DA CALIBRAÇÃO DO ALIMENTADOR DA EXTRUSORA DE DUPLA ROSCA CORROTACIONAL SJ-20. ....	37
6.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ .....	39
6.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA .....	40
6.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	40
6.3.2 Termogravimetria (TG).....	42
6.4 EFEITO DA INCORPORAÇÃO DO PP-G-MA E DA ERUCAMIDA NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOCOMPÓSITOS.....	46
6.4.1 Difração de raios X dos nanocompósitos PP/Argila com adição de agentes intercalante e co-intercalante .....	46
6.4.2 Propriedades mecânicas.....	51
6.4.3 Microscopia óptica .....	55
6.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	57
6.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	59
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>62</b>

<b>8. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....</b>	<b>63</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>64</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>72</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Composições dos nanocompósitos .....	30
Tabela 6.1. Resultados da calibração alimentador principal (extrusora SGSJ20) .....	37
Tabela 6.2. Índice de fluidez do PP e dos nanocompósitos contendo 5% de C20A. ....	39
Tabela 6.3. Propriedades térmicas do PP e dos sistemas. ....	40
Tabela 6.4. Tempo de aquecimento até a temperatura de fusão ( $T_m$ ) .....	42
Tabela 6.5. Temperaturas de perda de massa dos nanocompósitos.....	45
Tabela 6.6. Picos de reflexão e distância interplanar basal $d_{(001)}$ dos nanocompósitos .....	48
Tabela 6.7. Dados da deconvolução dos picos cristalinos, halo amorfo e grau de cristalinidade dos sistemas.....	50
Tabela 6.8. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos .....	55

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estruturas dos nanocompósitos, adaptado (De Paiva <i>et al.</i> , 2006)..	6
Figura 3.2. Esquema de preparação dos nanocompósitos PP/MMT (Fonte: Elaborada pelo autor).....	8
Figura 3.3. Unidade estrutural de repetição química do Polipropileno (adaptado de Smith e Hashemi, 2013).....	9
Figura 3.4. Adição regular "Cabeça-cauda" de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP (adaptado de Alves, 2012).....	9
Figura 3.5. Adição irregular "cabeça-cabeça" de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP (adaptado de Alves, 2012).....	10
Figura 3.6. Estruturas dos isômeros do polipropileno: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático.....	10
Figura 3.7. Estrutura da montmorilonita (adaptado de Giannelis <i>et al.</i> , 1999) .	12
Figura 3.8. Estrutura química e molecular do anidrido maleico (adaptado de Elekeiroz, 2008) .....	14
Figura 3.9. Estrutura do PP-g-MA (adaptado de Fink, 2013) .....	15
Figura 3.10. Estrutura da erucamida (cis-13-docosenamida) (adaptado de Cayman Chemical, 2014).....	15
Figura 3.11. Esquema da mistura dispersiva (a) e distributiva (b) (adaptado de Canedo, 2010).....	17
Figura 3.12. Arranjo das roscas de extrusoras dupla rosca interpenetrante: (a) contra-rotacional e (b) corrotacional.....	18
Figura 3.13. Extrusora dupla rosca modular (adaptado de Martin, 2011) .....	19
Figura 3.14. Principais características de alguns elementos de condução (adaptado de Sperling, 1997).....	20
Figura 3.15. Principais características de alguns elementos de malaxagem (adaptado de Sperling, 1997).....	20
Figura 5.1. Co-intercalação dos agentes compatibilizantes na argila organofilizada. Adaptado de Ratnayake <i>et al.</i> , 2009 .....	29
Figura 5.2. Configuração do perfil de rosca (extrusora modelo NZ PHYPOLYMER SGSJ20).....	31
Figura 6.1. Resultados da calibração alimentador principal (vazão vs velocidade do alimentador em rpm) .....	38



Figura 6.2. Resultado do índice de fluidez das amostras estudadas. ....	40
Figura 6.3. Curva análise termogravimétrica da Cloisite 20A.....	43
Figura 6.4. Curvas TGA. <b>(a)</b> PPH 103, PP/5A, PP/5gMA e PP/15gMA. <b>(b)</b> PPH 103, PP/5gMA/5A, PP/15gMA/5A, PP/5gMA/5A/05Eru e PP/15gMA/5A/1Eru .....	44
Figura 6.5. DRX da argila organofílica (Cloisite 20A) e dos nanocompósitos a base de PP homopolímero processados em extrusora dupla rosca corrotacional.....	47
Figura 6.6. DRX da erucamida (agente co-intercalante) e do PPH 103 (matriz polimérica).....	48
Figura 6.7. Difractogramas das amostras PPH 103, PP/5A e PP/15gMA/5A/1Eru (deconvolução das curvas).....	50
Figura 6.8. Módulo de elasticidade dos nanocompósitos a base de PPH 103 homopolímero. ....	52
Figura 6.9. Resistência à tração dos nanocompósitos a base de PPH 103 homopolímero. ....	53
Figura 6.10. Resistência ao impacto dos nanocompósitos a base de PPH 103 homopolímero. ....	54
Figura 6.11. Micrografias ampliadas 4x dos sistemas (a) PP/5A, (b) PP/5gMA/5A, (c) PP/15gMA/5A, (d) PP/5gMA/5A/05ERU e (e) PP/15gMA/5A/1ERU. ....	56
Figura 6.12. Amostras de PP/5A. Ampliação: 500X e 3000X respectivamente. ....	57
Figura 6.13. Amostras de PP/5gMA/5A. Ampliação: 500X e 3000X respectivamente. ....	57
Figura 6.14. Amostras de PP/15gMA/5A. Ampliação: 500X e 3000X respectivamente. ....	57
Figura 6.15. Amostras PP/5gMA/5A/05Eru. Ampliação: 500X e 3000X respectivamente. ....	58
Figura 6.16. Amostras de PP/15gMA/5A/1Eru. Ampliação: 500X E 3000X respectivamente. ....	58
Figura 6.17. Fotomicrografias de MET da amostra PP/5A. Escala: 100 e 50nm respectivamente. ....	59

Figura 6.18. Fotomicrografias de MET da amostra PP/5gMA/5A. Escala: 100 e 50nm respectivamente. ....	59
Figura 6.19. Fotomicrografias de MET da amostra PP/15gMA/5A. Escala: 100 e 50nm respectivamente. ....	60
Figura 6.20. Fotomicrografias de MET da amostra PP/5gMA/5A/05Eru. Escala: 100 e 50nm respectivamente. ....	60
Figura 6.21. Fotomicrografias de MET da amostra PP/15gMA/5A/1Eru. Escala: 100 e 50nm respectivamente. ....	60

## LISTA DE ABREVIACÕES

%C - Fração cristalina  
( $d_{001}$ ) - Distância interplanar basal  
 $\mu\text{m}$  – Micrômetro  
AM - Amida  
ASTM - American Society for Testing and Materials  
DEM - Maleato de dietilo  
DMA - Análise dinâmico-mecânica  
DMTA - análise térmica dinâmico-mecânica  
DPM - Distribuição de massa molar  
DRX - Difração de raios-X  
DSC - Calorimetria exploratória diferencial  
EPDM – Borracha de etileno-propileno-dieno  
EVA - Etileno Acetato de Vinila  
FTIR - Espectrometria de infravermelho  
GAP - Espaço livre  
 $I_a$  - Resultado da integração do halo amorfo  
 $I_c$  - Resultado da integração dos picos de difração  
K - Constante de proporcionalidade  
MAH - Anidrido maleico  
MET - Microscopia eletrônica de transmissão  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
MFA - Microscopia de força atômica  
MFI- Índice de Fluidez  
MFR - Fluxo de fundido  
MMT – montmorilonita  
MO - Microscopia óptica  
nm - Nanômetro  
OMMT – Organomontmorilonita  
PA - Poliamida  
PE - Polietileno  
PEAD - Polietileno de alta densidade  
PP ou PPH - Polipropileno

RPM - Rotações por minuto

T<sub>c</sub> - Temperatura de cristalização ocorrida durante o resfriamento

T<sub>g</sub> - Temperatura de transição vítrea

TG - Termogravimetria

T<sub>início</sub> - Temperatura de início de decomposição

T<sub>m</sub> - Temperatura de fusão cristalina

T<sub>máx</sub> - Temperatura máxima ou de término de decomposição

UV - Ultra violeta

X<sub>c</sub> - Grau de cristalinidade

$\Delta H_f$  - Entalpia de fusão da amostra

$\Delta H_f^\circ$  - Entalpia de fusão do PP 100% cristalino

## 1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos têm despertado um grande interesse, tanto na indústria como na academia, por muitas vezes apresentarem propriedades mecânicas, térmicas, e de barreiras a gases, entre outras, superiores quando comparados com polímeros puros ou compósitos convencionais. Compreendem uma classe de materiais híbridos, onde substâncias inorgânicas com dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica. Os silicatos em camadas estão entre as cargas mais utilizadas para a preparação de nanocompósitos poliméricos e, as argilas bentoníticas, despertam um grande interesse, por serem abundantes, de baixo custo, apresentarem elevada área superficial, capacidade de expansão e de troca catiônica. (Wang *et al.*, 1998; Alexandre e Dubois, 2000; Hwang *et al.*, 2004)

Em concentrações inferiores às utilizadas em microcompósitos, essas cargas de silicatos, quando adicionadas a polímeros, geram produtos mais leves que os compósitos convencionais e os filmes produzidos mantêm, em geral, a transparência da matriz. As características apresentadas, aliadas ao desempenho superior quando comparado com o das matrizes poliméricas puras, favorecem sua utilização em setores que valorizam a baixa massa específica e/ou transparência. Os nanocompósitos termoplásticos reforçados com argila bentonítica são utilizados nas indústrias alimentícia (na forma de filmes para embalagens) e automotiva (componentes resistentes ao calor e/ou impacto) entre outras. (Ajayan, 2003; Utracki, 2004)

O polipropileno é um polímero bastante utilizado no setor de embalagens, bem como na indústria automotiva. Portanto, o avanço no estudo de suas propriedades gera a possibilidade de novas aplicações. O uso desse polímero associado à argila como reforço, está cada vez mais difundido no meio acadêmico e industrial. Esse interesse é devido à facilidade no processamento dos nanocompósitos PP/Argila, melhoria nas propriedades e estabilidade dimensional em baixos níveis de carregamento (Garcia *et al.*, 2003; Morales *et al.*, 2012)

Devido à baixa polaridade do PP, é difícil conseguir elevados graus de dispersão das partículas de argilas em níveis nanométricos no polímero. Isto se deve ao fato que as camadas de argilas bentoníticas têm grupos hidroxilas

polares, enquanto as cadeias do polipropileno são apolares (hidrofóbicas). Consequentemente, a modificação química dessas argilas através de um processo de organofilização é necessária. Para isso, é feita uma reação de troca iônica, em solução aquosa, que consiste na alteração superficial da argila, com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio ou outros tipos de sais, em solução aquosa. Esse processo torna a argila mais compatível com polímeros orgânicos, facilitando a intercalação das cadeias poliméricas entre as suas camadas, melhorando as propriedades finais dos nanocompósitos. (Garcia *et al.*, 2003; Paiva *et al.*, 2008)

Em determinados sistemas de nanocompósitos poliméricos, a interação polímero-argila alcançada pela organofilização da carga não é intensa o suficiente para que sistemas esfoliados sejam obtidos. Para esses sistemas, faz-se necessária a adição de agentes compatibilizantes no intuito de aumentar a compatibilidade entre o polímero e a argila e facilitar a dispersão durante o processamento dos compósitos. O aditivo mais comumente utilizado para este fim, em matrizes de polipropileno, é o PP-g-MA, ou seja, polipropileno enxertado com anidrido maleico (Ray e Okamoto, 2003; Golebiewski *et al.*, 2008).

Visando melhorar ainda mais a interação entre polímero e argila, estudos recentes têm avaliado a co-intercalação de moléculas orgânicas polares, tais como as amidas, na formação de nanocompósitos de polipropileno (Alves *et al.*, 2013).

Com base nisso, no presente estudo foram preparados híbridos à base de PP/ARGILA com adição de um agente compatibilizante e de um co-intercalante, variando seus respectivos percentuais. Os sistemas foram processados sob uma única condição de processamento em extrusora dupla rosca corrotacional interpenetrante. A argila organofílica e os híbridos acima citados foram caracterizados por índice de fluidez (MFI), DSC, TG, difração de raios-X (DRX), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e propriedades mecânicas em tração e impacto. Baseados nos dados obtidos, os resultados foram correlacionados com o estudo anteriormente realizado por Alves (2012) no âmbito do mesmo grupo de pesquisa em condições de processamento semelhantes.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar os efeitos da incorporação de um agente compatibilizante à base de anidrido maleico, com índice de fluidez de 50g/10min, e de um co-intercalante nas propriedades mecânicas, térmicas e de fluxo (índice de fluidez), e na morfologia de nanocompósitos a base de polipropileno e argila organofílica comercial.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Investigar o efeito da incorporação dos aditivos (PP-g-MA e erucamida), utilizando extrusora dupla rosca corrotacional, no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno homopolímero;
- Avaliar a viscosidade dos sistemas obtidos através do índice de fluidez;
- Analisar o efeito dos compatibilizantes nas propriedades térmicas dos sistemas, através de calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria;
- Avaliar a distância interplanar basal (grau de intercalação) e a cristalinidade dos nanocompósitos, por difração de raios X;
- Observar a dispersão e o grau de intercalação/esfoliação das partículas de argila na formação dos nanocompósitos, por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão;
- Verificar a ação do anidrido maleico e da erucamida nas propriedades mecânicas dos sistemas obtidos.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 Nanotecnologia**

A expressão Nano vem do grego e significa “anão”, termo esse adicionado à palavra tecnologia em 1974, por Norio Taniguchi (Professor da Tokyo Science University). Porém, vários autores consideram como ponto inicial da nanotecnologia a palestra proferida, em 1959, por Richard Feynman, Prêmio Nobel de Física, no qual foi sugerida a possibilidade de manipular átomos individualmente (Lima, 2012).

A nanotecnologia é considerada uma ciência multidisciplinar e de alta complexidade, em que propriedades físicas, químicas e/ou biológicas, dependem do tamanho das partículas do material. Entre os materiais que a nanotecnologia engloba, estão os polímeros, as cerâmicas, os metais, os compósitos e os biomateriais, estruturados em escala nanométrica de modo a formar, a partir de átomos, nanopartículas, nanotubos e nanofibras (Buzea *et al.*, 2007; Bhattacharyya *et al.*, 2009).

Alguns exemplos do uso da nanotecnologia são: indústria automobilística (materiais mais leves, pneus mais duráveis), eletrônica (processadores, telas planas), Meio-Ambiente (membranas seletivas para remoção de contaminantes, reciclagem), entre outras.

#### **3.2 Nanocompósitos Poliméricos**

Nanocompósitos poliméricos consistem em um material obtido pela combinação de uma matriz polimérica (plástico ou borracha) com nano partículas inorgânicas. Ou seja, é um material multifásico, cujas fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estar separadas por uma interface distinta (Komarneni, 1992). Sua fase dispersa possui dimensões, em pelo menos uma de suas direções características, da ordem de 1 nm ( $10^{-9}$  m). Apresenta, em baixos teores de carga (1-5%), propriedades equivalentes ou superiores às exibidas por compósitos convencionais preparados com teores de carga entre 20 a 30%, deixando o produto mais leve, e essa redução de peso é importante,



por exemplo, para a indústria automobilística, aplicações militares e aeroespaciais (Mazumdar, 2001).

Apesar do uso dos compósitos datar da década de 50, os trabalhos com nanocompósitos começaram apenas ao final dos anos 80, quando a *Toyota Research Center* utilizou nanocompósitos com poliamida 6 e argilas organofílicas na fabricação de correias dentadas para automotores, comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas, de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro. Com isso, uma maior divulgação e interesse por essa linha de pesquisa ocorreu (Fukushima *et al.*, 1988).

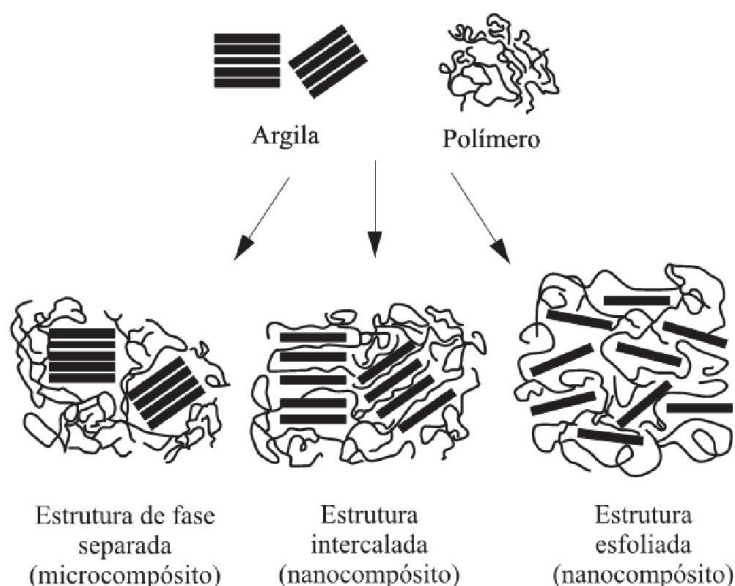
Desde então, os nanocompósitos poliméricos têm atraído um grande interesse, tanto na indústria como na academia, visto que, na maioria dos casos, apresentam uma ampla gama de avançadas propriedades mecânicas, térmicas, de barreiras a gases, entre outras, quando comparados com polímeros puros ou compostos convencionais (De O. Bezerra *et al.*, 2013).

### 3.2.1 Tipos de estrutura de nanocompósitos polímero/argila

Os nanocompósitos polímero/argila, geram três tipos de estruturas (Figura 3.1) que dependem do grau de interação matriz/carga, e das condições de processamento (Dennis *et al.*, 2001; Ray e Okamoto, 2003):

- **Microcompósitos.** Como consequência da baixa interação polímero/argila, o polímero não penetra nas lamelas da argila, sendo assim, a carga continua aglomerada. Suas propriedades são semelhantes às dos compósitos convencionais com o mesmo teor de carga.
- **Nanocompósitos intercalados.** A resina polimérica é inserida dentro das galerias entre as lamelas adjacentes, aumentando a distância basal, mas sem destruir seu empilhamento, implicando em uma estrutura ordenada, com alternância entre cadeias poliméricas e lamelas de argila.
- **Nanocompósitos esfoliados.** Nesse estado, as lamelas de argila estão completamente separadas, e acabam por destruir seu empilhamento perdendo sua ordenação e interação, ficando completamente dispersas na matriz polimérica (esfoliação).

Figura 3.1. Estruturas dos nanocompósitos, adaptado (De Paiva *et al.*, 2006)



Em geral, comparado com matrizes puras, o sistema polímero/argila demonstra melhorias significativas com teores baixos a moderados ( 2% e 10% em peso) de cargas dispersas (Alexandre e Dubois, 2000).

### 3.2.2 Métodos de obtenção de nanocompósitos

Os nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos utilizando vários métodos. Os três principais são (Ray e Okamoto, 2003; Chiu *et al.*, 2014):

- **Intercalação por solução:** este método envolve misturas de silicatos lamelares e polímeros hidrofílicos em meio a um solvente orgânico. Com a evaporação do solvente as camadas do silicato reorganizam-se, criando uma estrutura intercalada, formando uma espécie de sanduíche com o polímero, ou seja, uma estrutura multicamadas ordenada. Este procedimento é adequado para a intercalação de polímeros apolares, filmes finos com polímeros orientados entre camadas de argila
- **Polimerização *in situ*:** Neste processo, o monômero penetra nas galerias da argila, e a reação de polimerização resulta na formação do polímero entre as camadas intercaladas do silicato. A polimerização pode ser iniciada por radiação UV, pela difusão de um iniciador apropriado ou pela fixação de um

iniciador orgânico fixado por troca catiônica dentro do espaço interlamelar. Essa fixação de uma molécula orgânica dentro das galerias do silicato normalmente induz ao aumento do espaçamento entre as lamelas.

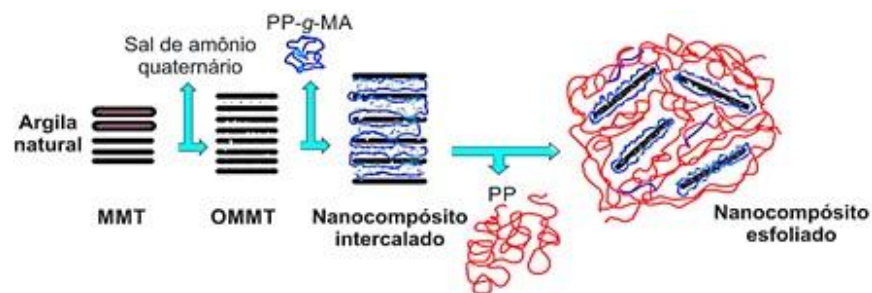
- **Intercalação no estado fundido:** neste caso, a argila é misturada com a matriz polimérica no estado fundido, e tem por finalidade a penetração do polímero entre as lamelas do silicato. A tensão de cisalhamento auxilia na quebra das partículas de argila, facilitando o processo de esfoliação. Num primeiro momento, ocorre a quebra das partículas, formando pilhas (tactóides) que se dispersariam na matriz. Em seguida, a transferência de tensões do polímero para esses tactóides aumenta o cisalhamento, promovendo a quebra em pilhas menores. Na etapa final, ocorre a separação das camadas individuais, como consequência da ação do cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas nas galerias da argila. A separação das folhas de silicato, especialmente a esfoliação, depende de interações favoráveis entre o polímero e a superfície da argila. Esse método é mais conveniente que os demais, devido ao baixo custo, ausência de solventes e da simplicidade e facilidade de produção industrial, com o uso de equipamentos de processamento convencionais, o que favorece elevada produtividade.

O modo de preparo de nanocompósitos de PP/MMT, para a maioria dos sistemas, segue a seguinte sequência (Kawasumi *et al.*, 1997):

1. **Modificação da carga:** é feita a organofilização da montmorilonita com um sal de amônio quaternário, obtendo a organomontmorilonita (OMMT);
2. **Preparação do concentrado:** é adicionado um agente compatibilizante (PP-*g*-MA) à OMMT para obtenção de um nanocompósito intercalado;
3. **Diluição de concentrado:** o concentrado é diluído com a matriz polimérica (PP) para, ocasionalmente, se obter um nanocompósito esfoliado.

O esquema de preparação dos nanocompósitos é ilustrado na Figura 3.2

Figura 3.2. Esquema de preparação dos nanocompósitos PP/MMT (Fonte: Elaborada pelo autor)



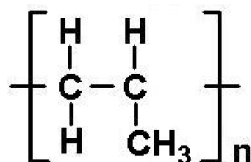
Todavia, para o caso da OMMT comercial, que já passou pelo processo de organofilização em escala industrial, a sequência acima descrita é reduzida, ocorrendo apenas a intercalação do PP-g-MA e a esfoliação do concentrado na matriz de PP, podendo ser realizados de forma conjunta, em um único estágio de processamento, ou alimentando os insumos consecutivamente no mesmo equipamento.

Na prática, o produto final do procedimento acima descrito é uma mistura de nanocompósitos intercalados e esfoliados, e não um nanocompósito completamente esfoliado. Por esse motivo, pesquisadores buscam obter um maior grau de esfoliação, manipulando a formulação (diferentes tipos e proporções de OMMT e de agentes compatibilizantes) e as condições de processamento (Dennis *et al.*, 2001).

### 3.3 Polipropileno

Considerado o terceiro plástico mais importante em números de vendas, devido ao seu baixo custo, baixa densidade e facilidade de moldagem, o polipropileno é um polímero linear obtido a partir de reações de poliadição do monômero propileno (propeno), com catalisadores do tipo Ziegler – Natta (Speight, 2005). Sua unidade estrutural de repetição química é visualizada na Figura 3.3:

Figura 3.3. Unidade estrutural de repetição química do Polipropileno (adaptado de Smith e Hashemi, 2013)

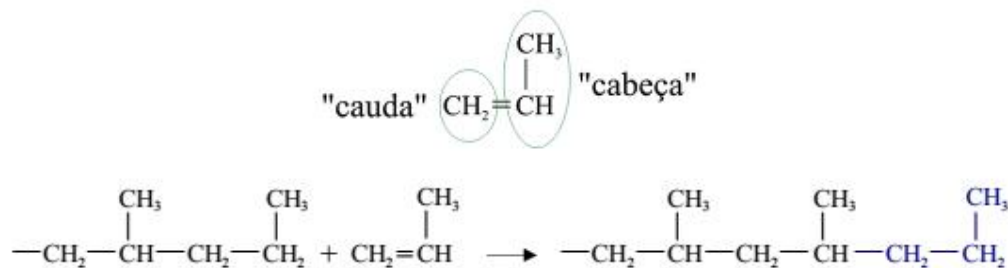


O polipropileno é um termoplástico que possui ponto de fusão entre 165 - 175°C e uma transição vítrea de -12°C, é uma resina de baixa densidade (0,9 g/cm³), e o seu índice de fluidez pode variar entre 0,6 a 100 g/10min (Speight, 2005). Essas características proporcionam ao PP um bom equilíbrio de propriedades térmicas, químicas e elétricas, acompanhadas de resistência moderada. As propriedades de resistência podem ser significativamente melhoradas através do uso de reforços (cargas) (Mano, 1999). Polipropilenos resistem a ataques químicos e não são afetados por soluções aquosas de sais inorgânicos ou ácidos e bases minerais, mesmo em altas temperaturas.

Os polipropilenos apresentam variações de regularidade e simetria no arranjo dos grupos laterais ligados a cadeia principal. Esses arranjos são do tipo (Mark, 2007):

- Cabeça – cauda: Encontrados quando os grupos laterais estão ligados alternadamente aos átomos de carbono na cadeia principal, conforme visualizado na Figura 3.4.

Figura 3.4. Adição regular "Cabeça-cauda" de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP (adaptado de Alves, 2012)



- Cabeça – a – cabeça: Os grupos laterais são ligados a carbonos adjacentes na cadeia (Figura 3.5.)

Figura 3.5. Adição irregular "cabeça-cabeça" de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP (adaptado de Alves, 2012)

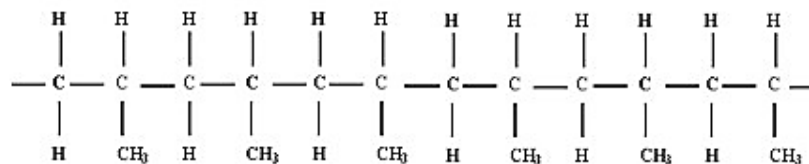


A configuração cabeça – cauda é a mais freqüente na maioria dos polímeros, devido à repulsão sofrida pelos grupos laterais na configuração cabeça – cabeça.

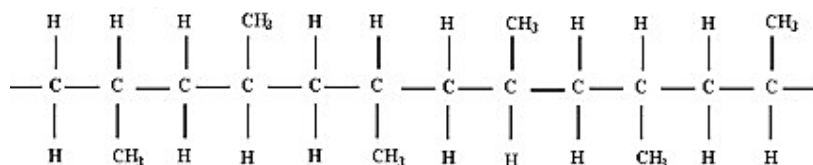
O grau de cristalinidade do polipropileno é determinado pela taticidade da cadeia. Dessa forma, se as unidades monoméricas estão dispostas ao longo da cadeia polimérica ao acaso, ou seja, de maneira desordenada, o polímero é dito atático; por outro lado, se apresentam monômeros distribuídos ao longo da cadeia de tal modo que unidades sucessivas, após rotação e translação, podem ser exatamente superpostas, o polímero é classificado como sindiotático. Há ainda a possibilidade de apresentarem grupamentos periféricos situados em apenas um lado da cadeia polimérica, sendo o polímero, neste caso, isotático (Mano, 1999).

As estruturas atáticas não possuem a capacidade de se cristalizarem, no entanto, as isotáticas e sindiotáticas atingem altos índices de cristalinidade. No PP isotático, por exemplo, esse índice gira em torno de 40 - 70%. Vale ressaltar, que o polipropileno comercial é do tipo isotático (Mano, 1999). A Figura 3.6, ilustra os diferentes tipos de isômeros para o polipropileno.

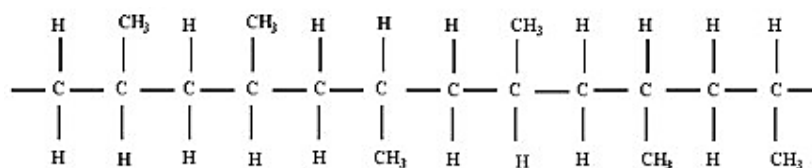
Figura 3.6. Estruturas dos isômeros do polipropileno: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático.



(a)



(b)



(c)

### 3.3.1 Tipos de Polipropileno

Os polipropilenos podem ser divididos em três diferentes tipos (Bomtempo, 1994; Mano, 1999):

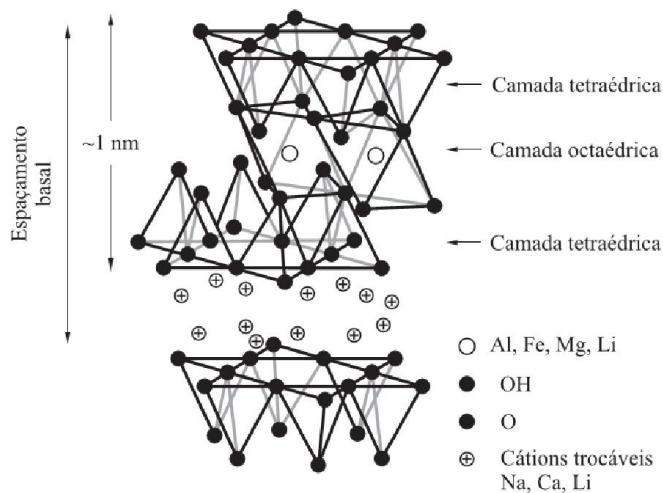
- Homopolímeros. São obtidos pela polimerização única do propeno. Possuem alta isotaticidade, o que lhes confere elevada cristalinidade, excelente brilho, rigidez, dureza e resistência ao calor. São usados na confecção de mobiliário de plástico e utilidades domésticas.
- Copolímeros Randômicos. São formados quando se acrescenta ao propeno um segundo monômero, geralmente o eteno, no reator. As moléculas de eteno são inseridas de forma aleatória, reduzindo a cristalinidade do material. Possuem maior transparência (boas propriedades óticas) e menor ponto de fusão. São utilizados na indústria alimentícia e em utilidades domésticas que necessitem de alta transparência das suas embalagens.
- Copolímeros Heterofásicos. São produzidos em dois reatores em série. No primeiro reator se polimeriza somente o propeno e no segundo uma fase elastomérica composta de propeno e eteno. Devido à forma de processo, os copolímeros desse tipo perdem transparência, entretanto, é elevada a resistência ao impacto tanto à temperatura ambiente como à baixas temperaturas. São muito utilizados na indústria automobilística e na de embalagens rígidas.

### 3.4 Montmorilonita

A Montmorilonita (esmetita) recebeu esse nome pelo fato de ter sido descoberta e identificada por Knight em Montmorillon, (cidade na região de Poitiers), na França, em 1896. É considerado o argilomineral mais abundante dentre as esmetitas (Paiva *et al.*, 2008), possuindo a seguinte fórmula química geral:  $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . Pertence à subclasse dos filossilicatos 2:1,

possuindo estrutura cristalina na forma de camadas, ou seja, constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com uma folha central octaédrica de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas (lamelas), possui área superficial específica variando de 200 a 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , o que facilita a troca entre íons e o argilomineral (Santos, 1989; Giannelis *et al.*, 1999). A Figura 3.7 representa a estrutura em camadas da montmorilonita.

Figura 3.7. Estrutura da montmorilonita (adaptado de Giannelis *et al.*, 1999)



Essas lamelas têm espessura de aproximadamente 1nm, e as dimensões laterais variam de 30nm a várias micra. O empilhamento dessas placas é regido por forças de van der Waals e entre essas placas existem lacunas (galerias) nas quais residem cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ), fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas (troca de um cátion na rede cristalina, exemplo  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ). A espessura entre as camadas pode variar de acordo com os seguintes fatores: natureza do cátion interlamelar, quantidade de água disponível e existência de outras moléculas polares sem alterar os valores das reflexões cristalinas. Moléculas polares e camadas de água são capazes de penetrar as lamelas de silicato, separando-as completamente. Uma observação interessante diz respeito aos cátions trocáveis, apenas 20% deles encontram-se nas superfícies laterais e o restante está presentes nas galerias (Santos, 1989; Giannelis *et al.*, 1999; Paiva *et al.*, 2008).

A MMT é muito empregada na preparação das argilas organofílicas para o uso em nanocompósitos, isso deve ao fato das pequenas dimensões dos



cristais, capacidade de inchamento em água, rápida e completa intercalação de compostos orgânicos e alta capacidade de troca de cátions (Herrera, 2005; Paiva *et al.*, 2008).

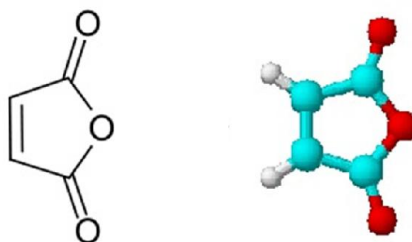
### 3.5 Organofilização

A montmorilonita em seu estado natural é hidrofílica. Com isso, a mistura com poliméricos apolares (hidrofóbicos) torna-se inviável, devido à fraca interação polímero/argila, o que compromete as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais. Nessa situação, faz-se necessária a modificação química na superfície da argila a fim de torná-la organofílica, ou seja, faz-se a troca iônica dos cátions interlamelares da argila, por cátions orgânicos resultantes do tratamento químico com sais quaternários de amônio, transformando o caráter hidrofílico da argila para organofílico, aumentando a afinidade entre a matriz e fase dispersa (Santos, 1989; Zheng e Wilkie, 2003). Como já foi dito, a síntese da MMT geralmente é realizada por troca de íons. Nesta técnica, é feita a modificação superficial da esmectita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila. Geralmente utiliza-se o sódio, que é mais facilmente trocável (monovalente) por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos), em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions do argilomineral (Santos, 1989; Ray e Okamoto, 2003; Paiva *et al.*, 2008).

### 3.6 Anidrido Maleico

O anidrido maleico (anidrido *cis*-butenodióico, anidrido toxílico, dihidro-2,5-dioxofurano) é um composto orgânico que, no seu estado puro, é um sólido branco ou um líquido incolor. É solúvel em acetona, hidrocarbonetos, éter, clorofórmio e éter de petróleo. Seus gases são combustíveis e tóxicos (Elekeiroz, 2008). Sua fórmula química geral é:  $C_4H_2O_3$  e sua estrutura está representada na Figura 3.8

Figura 3.8. Estrutura química e molecular do anidrido maleico (adaptado de Elekeiroz, 2008)



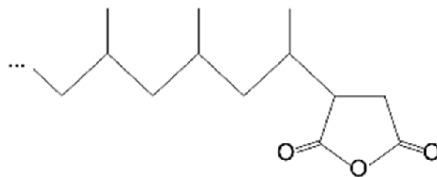
O anidrido maleico (MA) é frequentemente utilizado com poliolefinas modificadas, formando os agentes compatibilizantes. O uso desses agentes é necessário em situações em que as polaridades da carga e da matriz são diferentes, a exemplo disso, tem-se as argilas (hidrofílicas) dispersas em polipropileno (hidrofóbico). O MA atua reduzindo a tensão interfacial, o que contribui para a adesão entre as fases e a dispersão das partículas na matriz polimérica, facilitando o processamento e melhorando as propriedades mecânicas (Alves, 2012).

Existem vários mecanismos de reação para a funcionalização do PP. Uma possibilidade mais condizente com os resultados obtidos, mostra a decomposição térmica do peróxido, gerando radicais peroxila. Os radicais peroxila podem reagir tanto com o anidrido maleico presente no meio (reação indesejada, pois promove a homopolimerização do anidrido maleico) como com o polipropileno. Na graftização (enxertia) de anidrido maleico em polipropileno, um hidrogênio terciário é abstraído do polipropileno, gerando um macrorradical de polipropileno. O macrorradical de polipropileno por sua vez pode seguir dois caminhos reacionais. Reagir com o anidrido maleico, dando origem ao polipropileno graftizado (enxertado) com anidrido maleico (Figura 3.9) ou o radical pode sofrer terminação por desproporcionamento, onde ocorre a cisão da cadeia, promovendo a redução da massa molar por meio das cisões- $\beta$ . Desta reação, resulta uma cadeia insaturada e um novo macrorradical, com menor tamanho de cadeia que a anterior. Este macrorradical pode tanto reagir com o anidrido maleico, como reagir por meio de transferência de carga e gerar um novo macrorradical de polipropileno (Roover *et al*, 1996; Shi *et al*, 2006).

O aumento no número de radicais no meio leva a um maior nível de graftização, pois permite que os monômeros reajam, em contrapartida, aumenta

também o número de cisões- $\beta$ , que reduz à massa molar do polímero resultante. (Wang *et al.*, 2004).

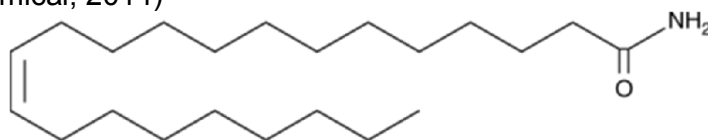
Figura 3.9. Estrutura do PP-g-MA (adaptado de Fink, 2013)



### 3.7 Erucamida

O ácido erúico é a principal matéria-prima na preparação da erucamida. É um ácido cis-13-docosenóico, extraído principalmente do óleo de colza (planta da família Brassicaceae). A erucamida é uma amida primária, formada pela reação do ácido erúico com amônia, sob elevadas temperatura e pressão. As suas principais aplicações são como agentes de deslizamento em filmes (efeito lubrificante) de materiais poliméricos e aditivos anti-bloqueio inorgânicos (Molnar, 1974). A sua fórmula química é:  $C_{22}H_{43}NO$ , (Cayman Chemical, 2014) e sua estrutura pode ser visualizada na Figura 3.10.

Figura 3.10. Estrutura da erucamida (cis-13-docosenamida) (adaptado de Cayman Chemical, 2014)



A erucamida pode ser adicionada à matriz polimérica na fase de processamento, sendo facilmente incorporada ao polímero no estado fundido. Visando melhorar a interação polímero/argila, estudos recentes têm avaliado a co-intercalação das moléculas orgânicas polares (amidas), no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno (Haworth e Ratnayake, 2011).

### 3.8 Processamento de Nanocompósitos

O processamento de nanocompósitos envolve um conjunto de operações nas quais a matriz polimérica, juntamente com cargas e/ou aditivos, passa por etapas que vão desde o aquecimento do material até a conformação mecânica.

Vários são os processos (extrusão, injeção, etc.) usados na preparação de nanocompósitos. Essas operações atuam na elaboração de produtos finais (utensílios, canaletas, filmes, etc.) e na mistura de polímeros com aditivos, blendas, cargas (compósitos) e etc. Fator determinante, que influencia diretamente as propriedades finais obtidas, são as variáveis de processamento (tempo, temperatura, viscosidade da matriz, taxa de cisalhamento, dentre outras). Por exemplo, Wang (2004) estudando a influência do agente compatibilizante e da temperatura de fusão na dispersão da argila em polipropileno, descobriu que o aumento na temperatura de mistura de 150°C para 160°C, melhora a difusão das cadeias moleculares nas galerias, porém, reduz a viscosidade do material. Concluiu que a baixa viscosidade não gera cisalhamento suficiente para separar as plaquetas, tornando o material pouco esfoliado, dificultando, a obtenção das propriedades desejadas.

A dispersão de cargas em termoplásticos ocorre quase sempre no estado fundido. Durante a mistura, forças são aplicadas ao fluido polimérico, e em seguida, transferidas para a carga. Essas forças atuam na quebra dos aglomerados da carga, sendo o mecanismo de dispersão realizado em 3 estágios. Primeiro ocorre o encapsulamento dos aglomerados pelo polímero fundido; em seguida a ruptura dos aglomerados, devido à tensão imposta pelo fluido polimerico, gerando fragmentos e, por fim, a separação e distribuição desses fragmentos na matriz polimerica. O nível das tensões transferidas da matriz polimérica para os aglomerados, na tentativa de reduzir seu tamanho, é diretamente proporcional à viscosidade, ou seja, se a viscosidade do polímero for alta, o nível das tensões transferidas para os aglomerados é alta, o inverso ocorre caso a viscosidade na matriz seja baixa (Manrich, 2005).

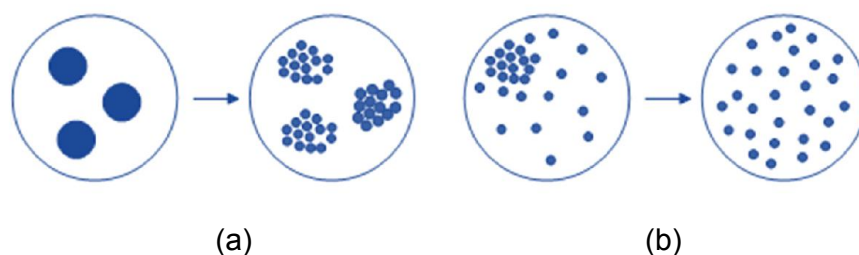
Em sistemas heterogêneos (blendas imiscíveis e compósitos), podem existir dois tipos de mistura (Canedo, 2010):

Mistura intensiva, também conhecida como mistura dispersiva, é responsável pela subdivisão das fases, ou seja, nesse processo ocorre a

redução do tamanho de partícula. Nos materiais poliméricos, comumente requer mudança física dos componentes, grandes forças de cisalhamento e polímero fundido durante a mistura.

Mistura extensiva ou distributiva, é responsável pela distribuição uniforme dos componentes em todo o sistema. Depende dos padrões de escoamento do equipamento, reologia do material e condições de processamento. A Figura 3.11, ilustra a mistura dispersiva e a mistura distributiva.

Figura 3.11. Esquema da mistura dispersiva (a) e distributiva (b) (adaptado de Canedo, 2010).

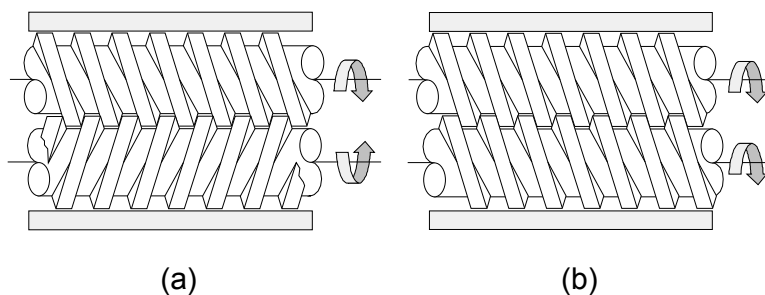


### 3.9 Extrusora dupla rosca

As extrusoras de dupla rosca são máquinas utilizadas no processamento de materiais termoplásticos, como por exemplo, na preparação de compósitos poliméricos com reforços de cargas minerais, concentrados ou fibras.

Nesse tipo de equipamento, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril de furo interno, semelhante ao símbolo “infinito  $\infty$ ”. Na maioria das vezes, as roscas estão intercaladas, podendo girar no sentido oposto (contra-rotacional) ou no mesmo sentido (corrotacional) (Rauwendaal, 2001), conforme ilustrado na Figura 3.12.

Figura 3.12. Arranjo das roscas de extrusoras dupla rosca interpenetrante: (a) contra-rotacional e (b) corrotacional



Nas extrusoras de dupla rosca intercaladas, o filete de uma rosca se encaixa no canal da outra, empurrando o material de forma positiva (para a frente), alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro, garantindo um transporte mais eficiente em relação à extrusora de rosca única. A ação de mistura na extrusora de rosca dupla é mais intensa, visto que, na região de junção (intercalação das roscas), grande parte do fluxo do fundido polimérico é dividido e transferido de um canal da rosca para o canal da rosca vizinha. Outro fator importante, é que uma maior quantidade de polímero é exposta às paredes do barril, gerando um maior aquecimento térmico em relação a extrusora de rosca única (Rauwendaal, 2001).

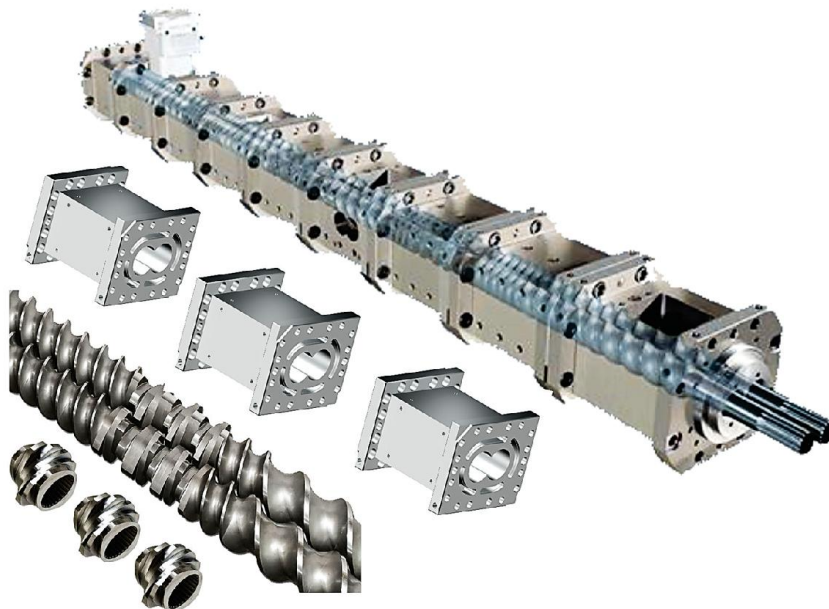
Nas extrusoras de um modo geral, o material aderido na parede do barril é removido pelos filetes da rosca que percorrem a superfície do barril na sua rotação. Existe um espaço livre (gap) entre a ponta do filete e a parede interna do barril que deve ser mantido na mínima espessura compatível, evitando que quantidade excessiva de material se acumule nessa região, e se exponha a elevadas temperaturas por um longo período de tempo, o que poderia ocasionar a degradação do composto processado (Alves, 2012).

Boa parte das extrusoras dupla rosca corrotacionais, apresentam uma natureza auto-limpante, ou seja, os vértices dos filetes de uma rosca raspam as faces dos filetes da outra e vice-versa, com isso, após uma volta de rosca, a superfície das duas roscas estão completamente limpas, reduzindo a possibilidade de estagnação do polímero. A eficiente mistura, atrelada à ação de auto-limpeza e alto aquecimento térmico, torna esse tipo de rosca item essencial em extrusoras onde se deseja uma dispersão eficaz de vários componentes em uma matriz polimérica. Por esse motivo, as extrusoras de rosca dupla

corrotativas são largamente utilizadas na indústria e em escala de laboratório, na elaboração de blendas e compósitos.

O avanço no desenvolvimento das extrusoras de dupla rosca corrotacionais disponíveis no mercado, levou à modulação das roscas e do barril (Figura 3.13), o que permitiu a alteração na configuração da rosca de acordo com a aplicação. Por exemplo, é possível variar o tipo (transporte ou mistura) e o número de elementos ao longo do eixo da rosca. O barril pode ser composto por partes seccionadas específicas para a alimentação dos materiais ou pontos de degasagem (Rauwendaal, 1991).

Figura 3.13. Extrusora dupla rosca modular (adaptado de Martin, 2011)



Os principais elementos de rosca são: os elementos de condução e os elementos malaxadores. São compostos por discos perpendiculares ao eixo de rotação da rosca, podendo ser variado sua largura e descolamento em diferentes ângulos com relação ao centro do elemento (Sperling, 1997).


Os *elementos de condução* (Figura 3.14) são destinados ao transporte do material no estado sólido e no fundido. Estes elementos são utilizados com diferentes passos (distância entre duas hélices consecutivas) ou ângulos de hélice. O passo de rosca controla o grau de enchimento com vazão e velocidades constantes (Sperling, 1997).

Figura 3.14. Principais características de alguns elementos de condução (adaptado de Sperling, 1997)

	<b>Fluxo direto com passo de rosca largo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura: Baixa</li> <li>• Cisalhamento: Baixo</li> <li>• Capacidade de transporte: Rápido</li> </ul>
	<b>Fluxo direto com passo de rosca estreito</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura: Baixa</li> <li>• Cisalhamento: Baixo</li> <li>• Capacidade de transporte: lento</li> </ul>
	<b>Fluxo reverso com passo de rosca estreito</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura: Baixa, com barreira do fundido</li> <li>• Cisalhamento: Médio</li> <li>• Capacidade de transporte: Contra-fluxo</li> </ul>

Os *elementos de malaxagem* (mistura) são constituídos por discos adjacentes, defasados em ângulos que proporcionam altas tensões de cisalhamento e melhor mistura. Sucessivos discos permitem a mudança do material para canais adjacentes (Sperling, 1997). A Figura 3.15 ilustra alguns tipos de elementos de malaxagem.

Figura 3.15. Principais características de alguns elementos de malaxagem (adaptado de Sperling, 1997)

	<b>Ângulo entre discos de 90°</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura: Alta</li> <li>• Cisalhamento: Alto</li> <li>• Capacidade de transporte: Baixa</li> </ul>
	<b>Passo de rosca direito de 45°</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura: Baixa</li> <li>• Cisalhamento: Baixo</li> <li>• Capacidade de transporte: Alto</li> </ul>
	<b>Passo de rosca reverso de 45°</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura: Médio, com barreira do fundido</li> <li>• Cisalhamento: Alto</li> <li>• Capacidade de transporte: Contra-fluxo</li> </ul>



#### 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Neste capítulo, é apresentada uma revisão de alguns trabalhos publicados nos últimos anos, sobre nanocompósitos poliméricos obtidos a partir da técnica de intercalação por fusão. Uma ênfase maior foi dada às publicações cujo foco está no efeito do uso de agentes compatibilizantes em matrizes de PP e em outras matrizes (PE, PA, etc.).

Fernández De Velasco-Ruiz *et al.* (2000) investigaram o efeito da mistura de um aditivo de baixo peso molecular (cis -13- docosenamida) com poli(lauro lactama) (PA-12), por meio do processo de intercalação por fusão. As amostras foram preparadas em um misturador interno Rheomix 600 e caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-x e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Os compostos contendo baixas concentrações de erucamida (0-6%), mostraram boa compatibilidade. Para estas amostras, a erucamida foi dispersa nas regiões amorfas de PA-12, atuando como um plastificante, formando uma mistura miscível e homogênea. Para as misturas com um teor de erucamida maior que 6% em peso, a erucamida cristalizou nas regiões amorfas de PA-12, na forma de cristais dispersos em uma fase amorfa, reduzindo a mobilidade da cadeia polimérica. Nas amostras com teores elevados de erucamida, boa parte desta segregou e cristalizou como erucamida pura em toda a matriz de polímero.

Andrade (2003) estudou a formação de nanocompósitos de Polipropileno com bentonita através de intercalação em estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca contrarrotacional acoplada a um Reômetro de Torque System 90 da Haake. Foram avaliadas cinco amostras de argila bentonita nacional, sendo escolhidas as argilas com maior capacidade de troca de cátions para a incorporação na matriz de polipropileno em teores de 1, 3 e 5% em peso. O tratamento químico da argila foi realizado com dois tipos de tensoativo (Dodigen e Cetremide). Com a finalidade de verificar o efeito do cisalhamento, foram utilizadas duas velocidades de rosca (60 e 120 rpm). Os sistemas foram caracterizados por difração de raios-X e propriedades mecânicas. Uma maior dispersão da argila e melhores propriedades mecânicas foram observadas quando se utilizou o tratamento químico com o sal Cetremide e o sistema foi processado a uma velocidade de rosca de 60 rpm. Este resultado foi atribuído a

um tempo de residência mais longo na extrusora, o que favoreceu a penetração do polímero entre as lamelas da argila. Através da difração de raios-X foi possível verificar o aumento da distância interplanar basal dos sistemas e a formação de um nanocompósito PP/bentonita quando a argila foi tratada com o surfactante Cetremide.

Garcia *et al.* (2003) estudaram a influência do uso de agentes compatibilizantes em compósitos de polipropileno e argila. Foram preparados por intercalação de fusão nanocompósitos de polipropileno, utilizando dois tipos de argilas (montmorilonita comercial (I30.TC) e bentonita natural organofilizada em escala de laboratório) e dois agentes de acoplamento diferentes (anidrido maleico (Polybond 3200) e maleato de dietila). A influência dos agentes compatibilizantes e das argilas na matriz polimérica foi observada por DR-X, TEM e propriedades mecânicas. Apesar do sistema contendo argila comercial ter apresentado propriedades mecânicas superiores às daquele com bentonita tratada, essa diferença nas propriedades diminuiu quando se utilizou maleato de dietila (DEM) ao invés do anidrido maleico (MAH). Esta é uma consequência do baixo grau de compatibilização entre a matriz polimérica e a argila. As condições de processamento não foram suficientes para proporcionar uma distribuição homogênea da argila nas amostras observadas por TEM. Os resultados demonstraram que o agente compatibilizante DEM tem uma polaridade mais baixa do que a do MAH, proporcionando uma interação menos eficaz com os componentes polares da argila. A reatividade do MAH é maior que a do DEM. Melhor dispersão da argila, adesão interfacial e desempenho mecânico foram obtidos para nanocompósitos que utilizaram o anidrido maleico como agente de acoplamento.

Araújo (2004) avaliou a influência do tratamento com três sais quaternários de amônio: cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) e o brometo de dimetil dioctadecil amônio (B 3880), nas propriedades mecânicas de um nanocompósito de polipropileno/bentonita de Wyoming. A argila foi tratada com os sais citados para a obtenção de bentonitas organofílicas. As argilas organofílicas, nos teores de 1% e 3% em massa, foram incorporadas ao polipropileno (PPH 301) através do processo de intercalação por fusão, em uma extrusora dupla-rosca contra rotativa acoplada ao reômetro de torque System 90 da Haake-Büchler. As

bentonitas foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados de DRX indicaram que não houve a formação de nanocompósito com estrutura intercalada. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que o tipo de sal quaternário de amônio utilizado na preparação dos nanocompósitos tem pouca influência nas propriedades estudadas. Os resultados de DSC evidenciaram que os sistemas contendo bentonita tratada com o sal Cetremide apresentaram maior estabilidade.

Wang *et al.* (2004) analisaram os principais fatores (composição dos compatibilizantes e a sua capacidade de intercalação nas camadas de argila) que afetam a morfologia final e as propriedades mecânicas de compósitos PP/argila. Por meio do processo de intercalação por fusão, foram preparados em um misturador interno (Brabender PL 2000) concentrados de argila e em seguida diluídos com a matriz de polipropileno em extrusora dupla-rosca corrotacional. Vários tipos de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PB3150, PB3200, PB3000, e E43) foram utilizados como agente compatibilizante. A estrutura foi investigada por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As propriedades mecânicas e a estabilidade térmica foram determinadas através de análise dinâmico-mecânica (DMA) e análise termogravimétrica, respectivamente. Foi possível observar semelhança na capacidade de intercalação e esfoliação dos compatibilizantes nas camadas de argila, exceto para o sistema PP/E43/argila, que apresentou uma menor dispersão, conforme mostrado nos padrões de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e de Análise Termogravimétrica comprovaram que, embora o uso de PP-g-MA com menor peso molecular e maior teor de anidrido maleico possa conduzir a uma boa dispersão da argila na matriz polimérica, este causou deterioração das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos PP/PP-g-MA/argila.

Rodrigues *et al.* (2007) preparou nanocompósitos de polipropileno/bentonita e polipropileno/compatibilizante/bentonita através do processo de intercalação por fusão, empregando uma extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler. A argila bentonita natural utilizada passou por um tratamento químico, com a utilização do sal quaternário de amônia, visando obter argila organofílica. As argilas foram

caracterizadas por granulometria por difração de laser, análise química, espectroscopia no infravermelho e difração de raios X. Os resultados de granulometria e análise química mostraram que o tratamento químico foi eficiente na eliminação de minerais acessórios e das frações mais grosseiras, mantendo as frações finas da argila. As análises de DR-X e MET mostraram que pode ter ocorrido a formação de nanocompósitos intercalados, devido aos deslocamentos dos picos para ângulos de  $2\theta$  inferiores. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que houve uma melhoria em algumas dessas propriedades.

Brito *et al.* (2008) preparou nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila bentonita nacional, por intercalação no estado fundido. A influência da adição da argila sem tratamento e da argila tratada com o sal quaternário de amônio Cetremide e do polietileno graftizado com 1% de anidrido maléico (PE-g-MA) como agente compatibilizante no desempenho de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) foi avaliada. Os sistemas obtidos foram caracterizados por inflamabilidade, propriedades mecânicas e reológicas, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão indicaram a obtenção de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliadas e/ou intercaladas que conduziram ao aumento do módulo de elasticidade e do valor do torque. O teste de inflamabilidade mostrou que a adição da argila na matriz polimérica e a presença do PE-g-MA retardaram a velocidade de queima do sistema, ou seja, diminuíram a inflamabilidade do PE puro. Em geral, o sistema contendo o agente compatibilizante (PE-g-MA), quando comparado à matriz de polietileno de alta densidade, apresentou melhorias na estabilidade térmica, bem como a formação de nanocompósitos parcialmente esfoliados. O polietileno graftizado com anidrido maleico não apenas promoveu a esfoliação da argila, mas também facilitou a adesão carga-matriz, obtendo-se com isso melhorias nos resultados mecânicos do sistema.

Ratnayake *et al.* (2009) investigaram o efeito das moléculas de amida (AM) na intercalação de argila montmorilonita. Nanocompósitos de polipropileno/argila foram preparados pela técnica de intercalação por fusão, usando polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente intercalante e erucamida (cis-13 – docosenamida) como agente co-intercalante.

As estruturas dos nanocompósitos foram caracterizadas por difração de raios - X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), enquanto a caracterização térmica foi conduzida por análise termogravimétrica. Resultados de DRX indicaram que as moléculas de AM aumentaram a distância interlamelar da argila. Resultado esse, confirmado pela energia de superfície (ângulo de contato) e medições de índice de fluidez. Este aditivo, juntamente com o anidrido maleico, formou nanocompósitos com estrutura intercalada e esfoliada. A estabilidade térmica dos compósitos produzidos foi relativamente superior à do PP puro, sendo essa estabilidade térmica melhorada pela adição da argila organofílica e da erucamida, confirmando a dispersão da carga na estrutura dos nanocompósitos.

Ferreira *et al.* (2011) preparou blendas por intercalação no estado fundido de PP/EPDM com variadas razões PP:EPDM, não compatibilizadas e compatibilizadas com o PP-*g*-MA. A influência da adição de 1 pcr de uma argila bentonita (Argel 35 AN) na morfologia, propriedades mecânicas e reológicas destas misturas foi avaliada. A bentonita nacional empregada como carga, foi organofilizada, antes de ser adicionada às misturas. A adição da argila resultou na formação de nanocompósitos intercalados desordenados (20 ou 40% de EPDM) ou intercalados/esfoliados (10 e 30% EPDM) e provocou alterações nas propriedades morfológicas, mecânicas e reológicas das misturas, especialmente daquelas preparadas com 30% em massa de EPDM. A argila organofílica utilizada atuou como agente compatibilizante para a mistura PP/EPDM, resultando no aumento das propriedades mecânicas das mesmas.

Haworth e Ratnayake (2011) estudaram um novo método de co-intercalação, pelo qual investigou a influência combinada de aditivos polares de baixo peso molecular e compatibilizantes à base de poliolefinas em nanocompósitos de argila. O estudo mostrou que o espaço entre as camadas de argila de montmorilonita aumentou consideravelmente quando se utilizou aditivos orgânicos do tipo amida. A migração desses aditivos nas galerias de argila tem sido confirmada por dados de energia de superfície (a partir de experiências de ângulo de contato), e através de várias técnicas de medição de fluxo capilar. Os dados de fluxo de cisalhamento foram usados para interpretar o mecanismo de intercalação, e os compósitos foram preparados pelo processo de intercalação em estado fundido. Em concentrações relativamente baixas, a

erucamida auxiliou no processo de intercalação nos nanocompósitos, funcionando como agente co-intercalante. No entanto, em quantidade excessiva, as moléculas de AM causaram um efeito lubrificante no processamento da massa fundida.

Alves (2012) preparou, por meio do processo de intercalação por fusão, sistemas de polipropileno homopolímero e de copolímeros randômico e heterofásico, com 5%, em peso, de argila montmorilonita organofílica comercial contendo PP-*g*-MA (agente compatibilizante) em teores de 5 e 15%, e erucamida (agente co-intercalante) em teores de 0,5 e 1,0%. Os sistemas foram processados em misturador interno e extrusora dupla rosca corrotacional com dois perfis de roscas de diferente intensidade de mistura e caracterizados através das propriedades mecânicas, morfologia e teste de inflamabilidade. Os resultados de difração de raios-X indicaram que a incorporação do agente compatibilizante levou ao aumento moderado da distância interplanar basal e à formação de uma estrutura intercalada para todos os compósitos. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou a incipiente esfoliação da argila organofílica. O comportamento mecânico dos sistemas obtidos foi superior ao da matriz polimérica, com exceção da resistência ao impacto, que apresentou reduções. O teste de inflamabilidade indicou aumento da velocidade de queima e a formação de uma camada carbonácea. A argila sofreu expansão de suas lamelas devido à presença do agente compatibilizante, independentemente do método de mistura.

Venkatesh *et al.* (2012) prepararam nanocompósitos utilizando argila organofílica (3-9%) e polipropileno (PP), com e sem compatibilizante, visando investigar os efeitos da argila organofílica e da compatibilização nas propriedades viscoelásticas do material. Os nanocompósitos foram preparados pela técnica de intercalação por fusão, e o compatibilizante utilizado foi o polipropileno enxertado com m-isopropenil- $\alpha$ - $\alpha$ -dimetilbenzil isocianato (PP-*g*-m-TMI). Testes de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) foram realizados para investigar o comportamento viscoelástico dos sistemas. A dispersão da carga nos compósitos foi analisada através de Microscópio de Força Atômica. Os nanocompósitos (com e sem compatibilizante) exibiram propriedades viscoelásticas diferentes do polipropileno puro. A análise dinâmico-mecânica revelou um aumento na magnitude do módulo de armazenamento, com a adição

de argila em ambos os compostos, com e sem agente de compatibilização. O aumento no módulo de armazenamento é atribuído ao efeito de reforço da nano partícula. A adição de PP-*g-m*-TMI como compatibilizante teve um efeito adverso sobre o módulo de armazenamento do material compósito. O módulo de armazenamento de todos os nanocompósitos sem compatibilizante foi superior ao de seus pares com compatibilizante. Isto pode ser atribuído a uma distribuição uniforme das nanopartículas de argila e comprovado por imagens de microscopia de força atômica. Este estudo revelou que o uso de compatibilizante não contribui satisfatoriamente para a melhoria das propriedades viscoelásticas do material.

Zhu *et al.* (2014) prepararam nanocompósitos de polipropileno e argila (montmorilonita), utilizando polipropileno enxertado com poli(etileno-glicol) (PP-*g*-PEG) como agente compatibilizante na proporção de 1-5 pcr (partes por cem partes de resina). As amostras foram preparadas por intercalação no estado fundido e caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e propriedades mecânicas. Os resultados de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (MET), indicaram que os segmentos de PEG do compatibilizante, aumentaram a distância interlamelar da argila e os silicatos foram dispersos homogeneamente na matriz de PP. Os nanocompósitos PP/PP-*g*-PEG/MMT exibiram uma combinação incomum de comportamentos reológicos e propriedades mecânicas. A viscosidade dos nanocompósitos no estado fundido foi significativamente reduzida e as propriedades mecânicas foram melhoradas. A resistência ao impacto Izod (com entalhe) e o alongamento na ruptura das amostras de PP/PP-*g*-PEG/MMT, aumentou em 148% e 43%, respectivamente, quando comparadas com as do PP puro, além disso, a resistência à tração também foi melhorada.

## **5. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **5.1 Materiais**

#### **5.1.1 Matriz polimérica**

Foi utilizado o polipropileno isotático homopolímero de baixa viscosidade, fornecido pela Braskem, de nome comercial PPH103 (IF = 40). O índice de fluidez citado corresponde ao fluxo de fundido (MFR) em g/10min, medidos a 230°C com um peso de 2,16 kg em plastômetro padronizado de acordo com a norma ASTM D1238. Conforme ficha técnica do fabricante, em anexo.

#### **5.1.2 Argila**

A argila utilizada neste trabalho foi a Cloisite 20A (montmorilonita organicamente modificada), fornecida pela Southern Clay Products. Trata-se de uma montmorilonita com capacidade de troca catiônica de 0,95 meq/g argila, modificada com cloreto de amônio quaternário contendo dois grupos metila e outros grupos oriundos, predominantemente, de ácidos graxos saturados de cadeia linear de 18 átomos de carbono, segundo dados do fabricante em anexo.

#### **5.1.3 Compatibilizante e agente co-intercalante**

Foi utilizado como agente compatibilizante, em teores de 5 e 15%, um polipropileno funcionalizado (homopolímero enxertado de propileno e anidrido maleico) fornecido pela Chemtura, sob o nome comercial Polybond 3150, com 0,5% de anidrido maleico (nominal) e índice de fluidez de 50 g/10min (ASTM D1238, 230°C/2,16Kg). As demais informações técnicas pertinentes estão na ficha do fabricante em anexo.

O co-intercalante empregado foi a *cis*-13-docosenamida ( $C_{22}H_{43}NO$ , massa molar  $M = 337,6\text{g/mol}$ ), em teores de 0,5 e 1,0%, comumente chamado erucamida e de nome comercial Armoslip E Powder da AkzoNobel, fornecido



pela Convip. A ficha técnica, contendo as principais informações desse tipo de aditivo encontra-se em anexo.

## 5.2 Métodos

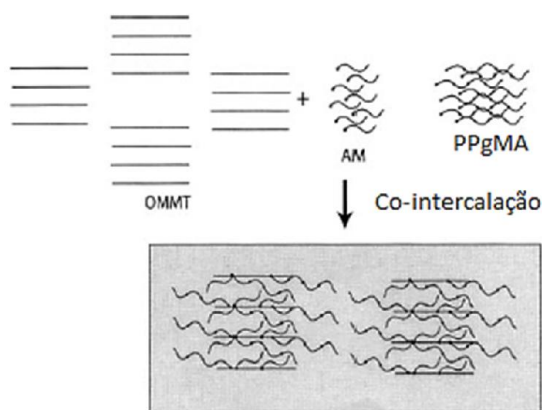
### 5.2.1 Preparação dos nanocompósitos

Três estágios básicos de processamento foram conduzidos:

#### (a) Processamento no misturador interno:

Com o objetivo de promover uma co-intercalação dos compatibilizantes na argila (Figura 5.1), foram preparados concentrados (PPH103/Polybond 3150/C20A/erucamida) em um misturador interno, Rheomix 3000, com câmara apresentando volume de 310 cm<sup>3</sup>, acoplado a um reômetro de torque com rotores do tipo roller, fator de preenchimento de 70% e operando a 190°C, a 60 rpm durante 7 minutos.

Figura 5.1. Co-intercalação dos agentes compatibilizantes na argila organofilizada. Adaptado de Ratnayake *et al.*, 2009



**(b) Processamento em extrusora de dupla rosca corrotacional:**

Os testes foram conduzidos a partir de quatro formulações básicas, utilizando um tipo de resina-base (PPH 103) e tendo os percentuais de argila e compatibilizantes discriminados abaixo:

- 90% PP(matriz) / 5% Polybond 3150 / 5% C20A
- 89,5% PP(matriz) / 5% Polybond 3150 / 5% C20A / 0.5% erucamida
- 80% PP(matriz) / 15% Polybond 3150 / 5% C20A
- 79% PP(matriz) / 15% Polybond 3150 / 5% C20A / 1% erucamida

Composições contendo PP/5% C20A, PP/5% Polybond 3150 e PP/15% Polybond 3150 foram preparadas de forma a melhor compreender os efeitos da carga e do compatibilizante na estrutura e propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

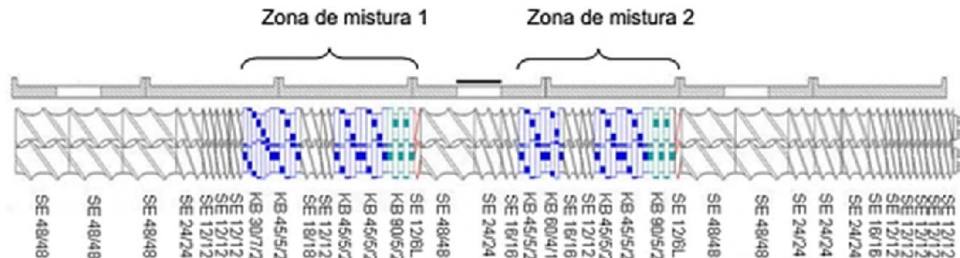
Os códigos das respectivas formulações estão discriminados na Tabela 5.1. O mesmo código foi utilizado nas demais técnicas de processamentos e caracterizações.

Tabela 5.1 Composições dos nanocompósitos

Sistema	Polímero	Argila	Compatibilizantes	
			PP-g-MA	Erucamida
PP/5A	PPH 103	5%	0%	0%
PP/5gMA	PPH 103	0%	5%	0%
PP/15gMA	PPH 103	0%	15%	0%
PP/5gMA/5A	PPH 103	5%	5%	0%
PP/15gMA/5A	PPH 103	5%	15%	0%
PP/5gMA/5A/05Eru	PPH 103	5%	5%	0,5%
PP/15gMA/5A/1Eru	PPH 103	5%	15%	1,0%

Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla rosca corrotacional interpenetrante, modelo NZ PHYPOLYMER SGSJ20, com diâmetro de 22 mm, L/D = 38, distância entre os eixos de 18 mm e fator de forma 1,48. A configuração da rosca está ilustrada na Figura 5.2.

Figura 5.2. Configuração do perfil de rosca (extrusora modelo NZ PHYPOLYMER SGSJ20)



O perfil da rosca utilizada é composto por duas zonas de mistura. Cinco elementos de mistura formam ângulos de 30°, 45° e 90° entre os discos na primeira zona, e outros cinco elementos do mesmo tipo, formam ângulos de 45°, 60° e 90° na segunda zona. Ao final de cada zona de mistura são adicionados elementos de passo reverso, que têm por finalidade gerar um contra-fluxo, aumentando o tempo de residência do fundido no interior da extrusora. Os demais elementos constituintes da rosca são destinados ao transporte do material.

As condições operacionais empregadas foram:

- Vazão de alimentação: 6,0 Kg/h
- Velocidade das roscas: 262 rpm
- Perfil de temperatura do barril: 160 a 200°C

Para a calibração da vazão de alimentação, foram utilizadas as seguintes composições:

1. PPH103 homopolímero;
2. PPH103/C20A (concentrado);
3. PPH103/PB3150;
4. PB3150/C20A/Erucamida (concentrado);
5. PPH103/ PB3150/C20A/Erucamida (concentrado).

Para cada composição foram realizadas 10 medições, cada uma delas com duração de 2 minutos. A velocidade inicial de alimentação foi de 25 rpm, sendo variada de 5 em 5 rpm, até ser atingida a velocidade de 55 rpm. Logo após serem coletadas, as amostras foram pesadas para a determinação da vazão mássica de entrada. Para algumas amostras só foi possível iniciar os

testes em velocidades superiores a 25 rpm, devido a travamentos ocorridos na rosca de alimentação.

Durante o processo de extrusão dos nanocompósitos foram coletadas três amostras de material, para determinação da vazão mássica de saída.

### **(c) Injeção dos corpos de prova**

Os nanocompósitos obtidos por extrusão foram moldados em injetora FLUIDMEC sob temperatura de 200°C, em todas as zonas, com tempo de resfriamento de 25 segundos e temperatura de molde 20°C, na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo as normas ASTM D 638 e D 256, respectivamente.

Todas as etapas referentes ao processamento dos nanocompósitos foram realizados no Laboratório de Processamento de Polímeros da UFCG.

## **5.2.2 Caracterização dos insumos e dos nanocompósitos**

### **5.2.2.1 Índice de Fluidez**

As medidas de índice de fluidez (MFI), realizadas a partir das amostras processadas em extrusora, foram conduzidas em um Plastômetro modelo DSM MI-3, conforme norma ASTM D1238, sob temperatura de 230°C e uma carga de 2,16 kg. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais/UFCG. Para o cálculo do índice de fluidez, utilizou-se a Equação 1:

$$\text{MFI (g/10min)} = \frac{\text{massa (g)}}{\text{tempo de corte (min)}} \times 10 \quad (1)$$

### **5.2.2.2 Caracterização térmica dos nanocompósitos**

#### **5.2.2.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As propriedades térmicas da matriz de PP utilizada (PPH 103) e dos nanocompósitos foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC),

a partir das amostras processadas em extrusora, com massas em torno de 5 mg. O ensaio foi conduzido em equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q20. O fluxo de energia trocado entre a amostra e a vizinhança foi determinado sob atmosfera de nitrogênio, utilizando razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e um programa de temperatura em três estágios:

- (a) aquecimento de -35°C até 250°C
- (b) resfriamento de 250°C até -35°C
- (c) re-aquecimento de -35°C até 250°C

As análises foram realizadas na Universidade Federal do Piauí.

Para cálculo do percentual de cristalinidade, utilizou-se a Equação 2, onde o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) é dado pela razão da entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) da amostra e da entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino ( $\Delta H_f^\circ$ ). De acordo com Mark (1999), a entalpia de fusão do PP 100% cristalino é de 165J/g.

$$X_c = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \right) \times 100 \quad (2)$$

#### **5.2.2.2.2 Termogravimetria (TG)**

As análises termogravimétricas foram realizadas a partir das amostras processadas em extrusora, em um equipamento da marca Shimadzu modelo TGA-50, em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>, com cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, numa faixa de temperatura que variou da ambiente até 600°C.

As análises foram realizadas na Universidade Federal do Piauí.

### **5.2.2.3 Caracterização estrutural dos nanocompósitos**

#### **5.2.2.3.1 Difração de raios X (DRX) dos nanocompósitos**

A distância interplanar basal dos nanocompósitos foi avaliada através da difração de raios x, utilizando equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000. A fonte da radiação incidente foi  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda de 0,154 nm. Os dados foram coletados em uma faixa angular ( $2\theta$ ) entre  $2^\circ$  e  $30^\circ$ , sob velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais/UFCG, a partir de corpos de prova de impacto.

A avaliação da distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) da argila pura e dos compósitos foram feitas a partir da posição dos picos no DRX. Comparando deslocamento, intensidade e largura dos picos é possível inferir semi-quantitativamente o grau de esfoliação (Utracki, 2004).

A cristalinidade foi determinada por difração de raios-X a partir do método de Ruland, descrito na Equação 3 (Canevarolo, 2003):

$$\%C = [I_c / (I_c + K \cdot I_a)] * 100 \quad (3)$$

Onde:

$\%C$  = fração cristalina

$I_c$  = resultado da integração dos picos de difração

$I_a$  = resultado da integração do halo amorfo

$K$  = constante de proporcionalidade ( $KPP = 0,98$ )

#### **5.2.2.3.2 Microscopia Óptica (MO) dos nanocompósitos**

O grau de dispersão da carga na matriz de polipropileno foi avaliado por microscopia óptica. Na realização das análises em microscópio óptico binocular com câmera CCD, da marca Leica Microsystems, modelo M750, foram utilizados corpos de prova injetados. A captura foi feita em diferentes pontos das amostras. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais/UFCG.

#### **5.2.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As superfícies de fratura dos compósitos após ensaio de impacto foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro, utilizando voltagem de aceleração do feixe de elétron de 15 kV, em equipamento Shimadzu modelo SSX-550. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais/UFCG.

#### **5.2.2.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para avaliar o grau de intercalação/esfoliação das partículas de argila na formação de nanocompósitos. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi da marca FEI, modelo Morgagni 268D, pertencente ao CETENE operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV. As amostras foram retiradas do centro do corpo de prova de tração e preparadas através da redução de área pelo procedimento do “trimming”, em forma trapezoidal com área de aproximadamente 0,5 mm<sup>2</sup>.

#### **5.2.2.4 Caracterização Mecânica dos nanocompósitos**

##### **5.2.2.4.1 Ensaio de tração**

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638, em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Lloyd, modelo LR 10K. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente, com velocidade de deslocamento da garra de 50mm/min. Os valores reportados são resultados médios de 10 corpos de prova do tipo I.

Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de caracterização de Materiais da UFCG.

#### **5.2.2.4.2 Ensaio de impacto**

Os ensaios de resistência ao impacto (IZOD) foram realizados conforme a norma ASTM D 256, em um aparelho de impacto da marca Ceast modelo Resil 5.5, operando com martelo de 2,5 J. As amostras foram submetidas a um entalhe de 2,5 mm de profundidade e os resultados reportados são valores médios de 10 corpos de prova.

Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de caracterização de Materiais da UFCG.



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

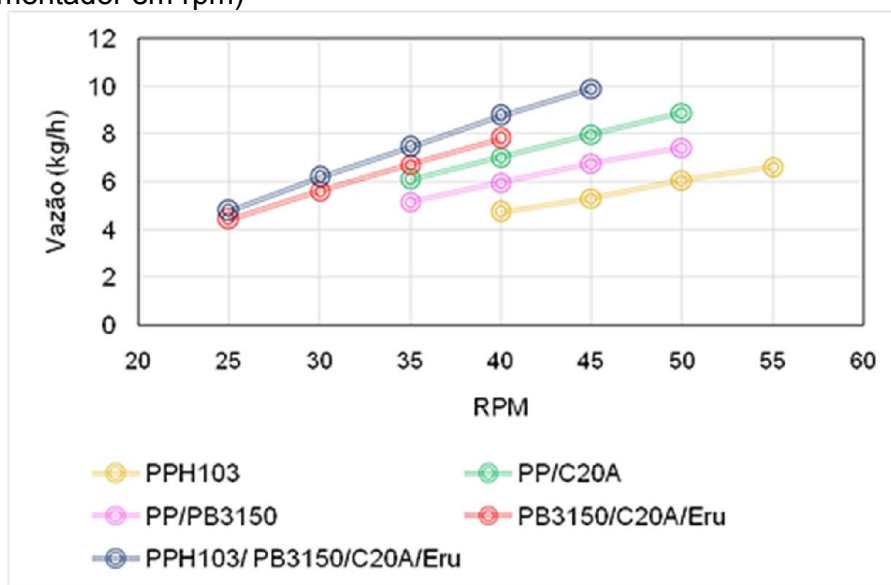
### 6.1 Resultados da calibração do alimentador da extrusora de dupla rosca corrotacional SJ-20.

A Tabela 6.1 representa os valores numéricos das vazões obtidas em kg/h. A Figura 6.1 ilustra o gráfico dos resultados da calibração do alimentador principal (vazão vs velocidade do alimentador em rpm).

Tabela 6.1. Resultados da calibração alimentador principal (extrusora SGSJ20)

Material	Alimentador (Rpm)	Vazão (Kg/h)	Desvio Padrão (Kg/h)
PPH103	40	4,74	0,29
	45	5,32	0,07
	50	6,07	0,07
	55	6,64	0,04
PPH103/C20A	30	4,83	0,22
	35	6,09	0,10
	40	7,02	0,04
	45	7,98	0,08
	50	8,91	0,10
PPH103/PB3150	30	4,20	0,13
	35	5,16	0,04
	40	5,97	0,08
	45	6,78	0,22
	50	7,44	0,07
PB3150/C20A/ERU	25	4,44	0,05
	30	5,62	0,04
	35	6,72	0,04
	40	7,81	0,04
	45	9,89	0,06
PPH103/PB3150/C20A/ERU	25	4,78	0,10
	30	6,19	0,04
	35	7,46	0,05
	40	8,78	0,03
	45	9,92	0,08

Figura 6.1. Resultados da calibração alimentador principal (vazão vs velocidade do alimentador em rpm)



De modo geral, as curvas de calibração indicam uma relação linear entre o RPM ajustado na máquina e a vazão mássica fornecida pelo alimentador. Como esperado, a relação entre esses dois parâmetros (Vazão (Kg/h) vs RPM) é diferente para cada material, visto que esses parâmetros dependem da densidade aparente e das propriedades do particulado (forma e tamanho das partículas, coeficientes de atrito, etc...). Os valores destacados em vermelho na Tabela 6.1 apresentaram discrepâncias com os outros resultados obtidos, ou seja, a vazão das composições PPH103/C20A e de PPH103/PB3150 a 30 rpm foram menores do que o esperado, enquanto que a vazão para a composição PB3150/C20A/ERU foi maior a 45 rpm (fora da reta determinada pelas outras medições). Possivelmente, essa divergência nos resultados está relacionada a problemas operacionais (travamento da rosca) e, por esse motivo, esses valores foram eliminados no gráfico. Todas as medições apresentaram desvios iguais ou inferiores a 1,0%. A vazão de alimentação escolhida foi de 6 Kg/h. Esse valor foi utilizado no intuito de manter condições equivalentes às utilizadas por Alves (2012) em sua tese.

## 6.2 Índice de Fluidez

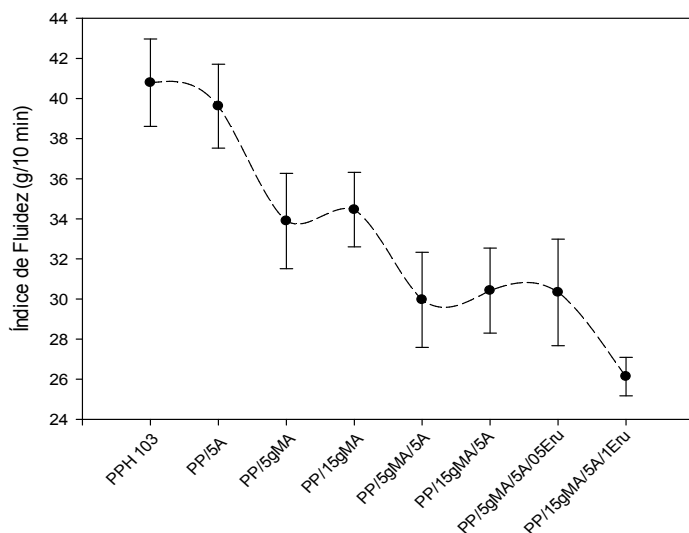
A Tabela 6.2 reúne os valores de MFI do polipropileno puro e dos nanocompósitos obtidos a partir da adição dos compatibilizantes, mantendo-se fixo o teor nominal de argila organofílica (C20A) em 5%.

Tabela 6.2. Índice de fluidez do PP e dos nanocompósitos contendo 5% de C20A.

Amostras	Índice de Fluidez (g/10 min)
PPH 103	40,79 ± 2,18
PP/5A	39,62 ± 2,09
PP/5gMA	33,89 ± 2,38
PP/15gMA	34,46 ± 1,86
PP/5gMA/5A	29,96 ± 2,37
PP/15gMA/5A	30,42 ± 2,12
PP/5gMA/5A/05Eru	30,33 ± 2,66
PP/15gMA/5A/1Eru	26,13 ± 0,96

De acordo com a medida do índice de fluidez (MFI), observa-se uma redução significativa deste parâmetro, indicando que, de modo geral, a viscosidade aumentou com a incorporação da argila e/ou dos demais aditivos. Entretanto, para as composições PP/5A, PP/5gMA e PP/15gMA, levando em consideração a margem de erro, o MFI praticamente não se alterou. As amostras PP/5gMA/5A, PP/15gMA/5A, PP/5gMA/5A/05Eru e PP/15gMA/5A/1Eru tiveram uma redução no índice de fluidez de até 34% em relação ao polipropileno puro, sendo a maior redução do MFI observada na composição com teor de 1% em peso do agente co-intercalante. Alguns autores atribuem o aumento da viscosidade dos nanocompósitos ao grau de esfoliação da argila organofílica na matriz polimérica (Reichert *et al.*, 2000; Hejazi *et al.*, 2011). A Figura 6.2 mostra mais claramente essa redução no índice de fluidez que implicou num aumento da viscosidade dos sistemas, e contribuiu para elevar os valores de resistência ao impacto, principalmente das amostras contendo o agente co-intercalante.

Figura 6.2. Resultado do índice de fluidez das amostras estudadas.



## 6.3 Caracterização térmica

### 6.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Tabela 6.3 exibe os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) registradas e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do polímero puro e dos sistemas.

Tabela 6.3. Propriedades térmicas do PP e dos sistemas.

Amostras	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
PPH 103	-14,31	164,79	127,48	66,6
PP/5A	-15,67	167,70	125,78	60,9
PP/5gMA	-16,09	166,03	117,51	64,6
PP/15gMA	-15,14	168,46	119,13	63,1
PP/5gMA/5A	-17,60	167,17	118,18	61,9
PP/15gMA/5A	-16,61	167,98	118,62	59,4
PP/5gMA/5A/05Eru	-16,28	167,81	120,39	61,6
PP/15gMA/5A/1Eru	-18,11	170,83	116,99	54,5

Analisando as curvas de DSC, não foram observadas variações significativas na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos sistemas, exceto para

a amostra PP/15gMA/5A/1Eru. Nessa composição houve um aumento (em módulo) na  $T_g$  de aproximadamente 4°C atribuída a um provável leve efeito plastificante do co-intercalante (erucamida). Pérez *et al.* (2010), investigaram o efeito da incorporação de agente compatibilizante (PPg-MA) na  $T_g$  de sistemas híbridos PP/argila organofílica/agente compatibilizante. Segundo os autores, para os sistemas que continham teor de argila e compatibilizante fixados em 5% em massa, a  $T_g$  foi pouco afetada pela incorporação da argila e do compatibilizante. Resultados semelhantes também foram obtidos por Herrera-Kao e Aguilar-Veja (2008).

A temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), foi maior em todas as composições quando comparadas a matriz polimérica pura, chegando a aumentos de até 6°C para a composição PP/15gMA/5A/1Eru. Resultados semelhantes foram obtidos por Yuan e Misra (2006) e Sanporean *et al.* (2013).

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) de todos os sistemas foi menor que o do polipropileno puro. As amostras contendo argila foram as que apresentaram os menores valores de  $X_c$ , chegando a uma redução de 18% para a composição com 1% em peso de erucamida. Este comportamento pode ser atribuído à presença do argilomineral nas amostras, visto que teores elevados de carga implicam na formação de cristais menores e menos perfeitos devido a um maior número de impedimentos ao seu crescimento (Ataeefard e Moradian, 2011). A adição do compatibilizante e do co-intercalante tendeu a reduzir a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) dos sistemas, sendo a redução mais significativa para o sistema PP/15gMA/5A/1Eru, indicando que os aditivos presentes (PP-g-MA/Erucamida) não atuaram como agentes nucleantes no processo. Observações semelhantes foram feitas por Di *et al.* (2003), Nakajima *et al.* (2003), Zhang *et al.* (2004) e Orellana *et al.* (2014) no estudo de nanocompósitos com argila organofílica.

A Tabela 6.4 apresenta o tempo, em minutos, necessário para fundir o polipropileno puro e as demais composições estudadas. As informações referentes ao tempo de aquecimento das amostras podem ser visualizadas nas curvas de calorimetria exploratória diferencial em anexo.

Tabela 6.4. Tempo de aquecimento até a temperatura de fusão ( $T_m$ )

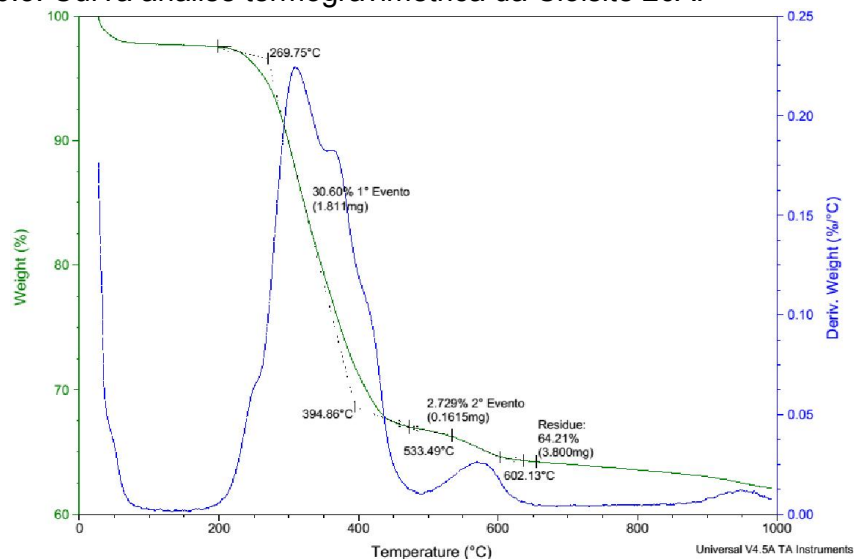
<b>Amostras</b>	<b>Tempo de aquecimento até <math>T_m</math> (min)</b>
PPH 103	14,54
PP/5A	14,52
PP/5gMA	14,46
PP/15gMA	20,49
PP/5gMA/5A	20,42
PP/15gMA/5A	20,38
PP/5gMA/5A/05Eru	20,55
PP/15gMA/5A/1Eru	18,22

Ainda de acordo com a análise por DSC, é possível observar que o tempo necessário para fundir o polipropileno puro foi de 14,54 min, resultado semelhante foi obtido para as amostras PP/5A (14,52 min) e PP/5gMA (14,46 min). Para as amostras PP/15gMA, PP/5gMA/5A, PP/15gMA/5A e PP/5gMA/5A/05Eru o tempo necessário para atingir a  $T_m$  foram de 20,49, 20,42, 20,38 e 20,55 min, respectivamente. E para a composição PP/15gMA/5A/1Eru o tempo decorrido necessário foi de 18,22 min. A ação conjunta da argila organofílica comercial e do PP-g-MA na matriz polimérica resultou em aumentos significativos no tempo necessário para fundir esses sistemas, corroborando com uma das características mais desejadas para a formação de nanocompósitos com argila, que é a melhora nas propriedades térmicas. Resultados semelhantes foram obtidos por Duleba e Spišák (2013) no estudo de nanocompósitos de PP/C20A.

### 6.3.2 Termogravimetria (TG)

A Figura 6.3 ilustra a curva termogravimétrica para a argila Cloisite 20A. As curvas termogravimétricas das demais amostras encontram-se em anexo.

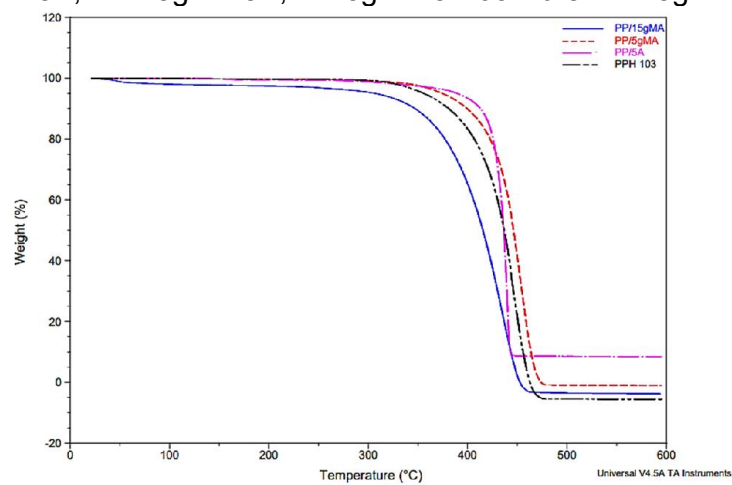
Figura 6.3. Curva análise termogravimétrica da Cloisite 20A.



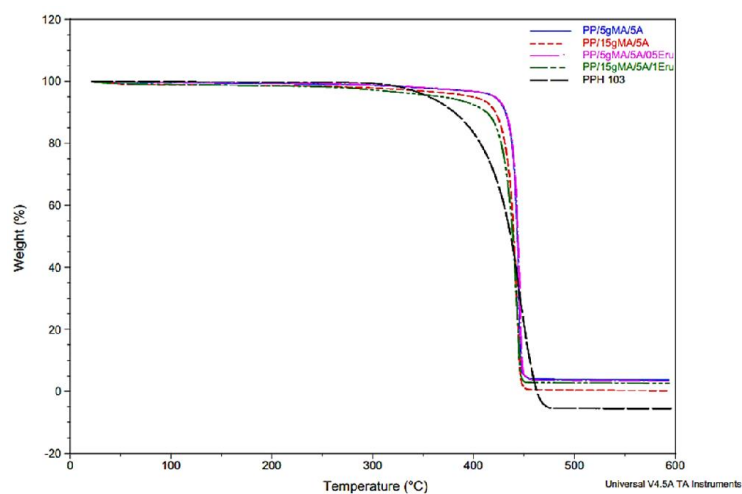
De acordo com a curva termogravimétrica são dois os principais eventos identificados: o primeiro ocorrendo entre 270 e 395°C correspondendo à decomposição do sal quaternário de amônio, com perda de massa de 30,6%, atribuído ao C16 presente no surfactante. O segundo em temperaturas maiores foi associado ao C18 do surfactante, correspondendo a uma perda de massa de 2,73% entre 395 e 602°C.

A Figura 6.4 exibe as curvas TGA obtidas para o PP puro, PP/PP-g-MA e dos nanocompósitos preparados com a argila organofílica comercial (C20A). Os termogramas mostram que ambos, a presença de ambos a argila tratada e o agente compatibilizante interferem na estabilidade térmica das amostras.

Figura 6.4. Curvas TGA. **(a)** PPH 103, PP/5A, PP/5gMA e PP/15gMA. **(b)** PPH 103, PP/5gMA/5A, PP/15gMA/5A, PP/5gMA/5A/05Eru e PP/15gMA/5A/1Eru



**(a)**



**(b)**

Na Tabela 6.5 estão os valores de degradação térmica do PP puro, PP/PP-g-MA e dos nanocompósitos com a presença da argila organofílica comercial.



Tabela 6.5. Temperaturas de perda de massa dos nanocompósitos

<b>Amostras</b>	<b>T<sub>início</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
PPH 103	418	458	99,98
PP/5A	431	441	90,16
PP/5gMA	428	464	98,97
PP/15gMA	389	447	97,38
PP/5gMA/5A	439	447	92,83
PP/15gMA/5A	434	446	94,88
PP/5gMA/5A/05Eru	440	448	93,21
PP/15gMA/5A/1Eru	433	446	92,34

A partir da Tabela 6.5 é possível observar que a amostra PP/5A apresentou T<sub>início</sub> de 431 e T<sub>máx</sub> de 441°C. Em relação ao PP puro, esse sistema mostrou ser mais estável termicamente (aumento na T<sub>início</sub> de 13°C). Segundo Othman *et al.* (2006), a melhoria na estabilidade térmica de compósitos de PP com bentonita é atribuída à presença de óxidos metálicos na argila, tais como dióxido de silício, alumínio, ferro e magnésio.

Para as amostras contendo apenas o agente compatibilizante, nos teores de 5% em massa (PP/5gMA), adicionado ao polipropileno, foram registrados T<sub>início</sub> 428 e T<sub>máx</sub> 441°C, indicando um incremento de 10°C na T<sub>início</sub> de decomposição em relação ao PP puro. Entretanto, para teores de 15% em massa de PP-g-MA (PP/15gMA) na matriz polimérica, os valores de T<sub>início</sub> e T<sub>máx</sub> foram de 389 e 447°C respectivamente. Observa-se, assim, um decréscimo na estabilidade térmica em relação ao polímero puro utilizado. De acordo com Araújo *et al.* (2008), em quantidades elevadas, a presença de resíduos de peróxido usado no enxerto do anidrido maleico no polipropileno tende a reduzir a estabilidade térmica do material.

Para as amostras PP/5gMA/5A, PP/15gMA/5A e PP/15gMA/5A/1Eru os valores de T<sub>início</sub> foram superiores à observada para o PP puro. A composição PP/5gMA/5A/05Eru foi a que apresentou o maior valor de T<sub>início</sub> (440°C) dentre todas as composições estudadas, o que reflete uma melhora de 22°C na T<sub>início</sub> em relação à matriz polimérica.

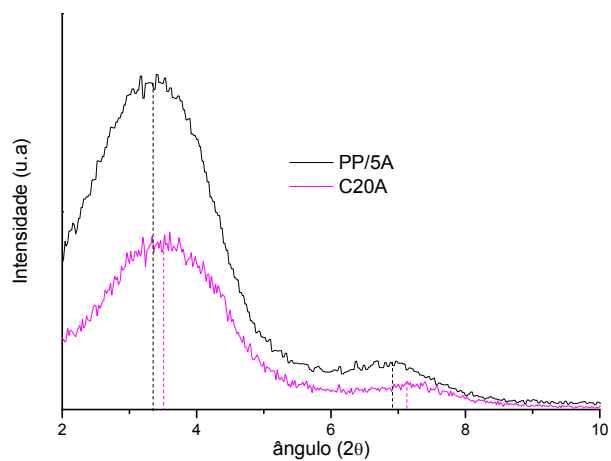
A presença do agente compatibilizante em baixos teores (5%) aumentou a estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparados ao polipropileno puro. Yu-Hai *et al.* (2008) verificaram aumentos de 16°C na  $T_{\text{início}}$  de nanocompósitos de PP com 5% em massa de montmorilonita organofílica. Os autores atribuíram esse comportamento ao efeito de barreira provocado pelas camadas bem dispersas da argila organofílica, dificultando a difusão de produtos voláteis e também do calor através do material polimérico, corroborando assim, os resultados obtidos por DSC. Outro fato importante diz respeito à  $T_{\text{máx}}$ , para essa variável foi possível observar que somente na amostra PP/5gMA o seu valor foi maior que a do PP puro. Segundo a literatura, a ação catalítica da argila, volatiliza completamente o material em temperaturas mais baixas que a necessária para o polipropileno puro (Marcilla *et al.*, 2005; Tartaglione *et al.*, 2008).

#### **6.4 Efeito da incorporação do PP-g-MA e da erucamida na estrutura e propriedades mecânicas dos nanocompósitos**

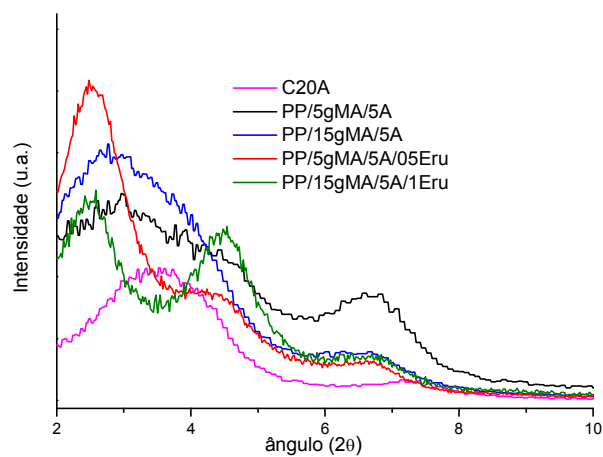
##### **6.4.1 Difração de raios X dos nanocompósitos PP/Argila com adição de agentes intercalante e co-intercalante**

A Figura 6.5 apresenta o difratograma obtido para os nanocompósitos processados em extrusora dupla rosca corrotacional. Os valores numéricos das reflexões basais, bem como da distância interplanar  $d_{(001)}$ , são apresentados na Tabela 6.6.

Figura 6.5. DRX da argila organofílica (Cloisite 20A) e dos nanocompósitos a base de PP homopolímero processados em extrusora dupla rosca corrotacional



(a)



(b)

Figura 6.6. DRX da erucamida (agente co-intercalante) e do PPH 103 (matriz polimérica)

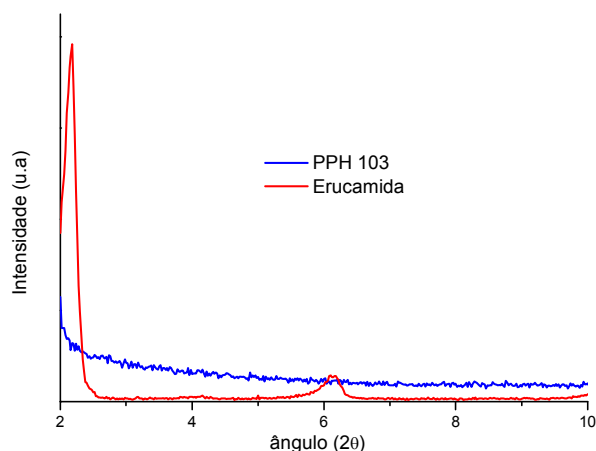


Tabela 6.6. Picos de reflexão e distância interplanar basal  $d_{(001)}$  dos nanocompósitos

Sistemas	2 $\theta$ (°)			$d_{(001)}$ (nm)
	1	2	3	
C20A	3,6	7,3	---	2,43
PP/5A	3,4	6,9	---	2,60
PP/5gMA/5A	3,0	6,7	---	2,95
PP/15gMA/5A	2,8	6,7	---	3,15
PP/5gMA/5A/05 Eru	2,5	4,4	6,7	3,53
PP/15gMA/5A/1 Eru	2,4	4,4	6,8	3,68

A Cloisite 20A, apresentou um pico de difração a 3,6° que corresponde ao espaçamento basal de 2,43 nm, e um segundo pico de segunda ordem a 7,3°. Após adição do PP homopolímero (amostra PP/5A), o pico de difração da argila sofreu um deslocamento para 3,4° com espaçamento basal de 2,60 nm, mostrando uma discreta intercalação do polipropileno entre as camadas do argilomineral.

Para os demais nanocompósitos, o uso do agente compatibilizante PP-*g*-MA aumentou a distância interplanar basal dos sistemas em até 29%, caracterizando a formação de estruturas intercaladas. Os resultados demonstraram que o agente intercalante facilitou a delaminação e a dispersão da argila na matriz de polipropileno. Resultados semelhantes foram obtidos por

De Paiva *et al.* (2006) e Morales *et al.* (2012) para sistemas contendo agente compatibilizante e argila.

Nos sistemas contendo erucamida, foram observados os maiores aumentos da distância interplanar basal, passando de 2,43 a 3,68 nm, um aumento de aproximadamente 52%. O uso do agente co-intercalante deslocou os picos de difração ( $d_{001}$ ) para ângulos mais baixos, passando de  $3,6^\circ$  (C20A), para  $2,4^\circ$  (sistemas com 1% de erucamida). Foi possível observar também o aparecimento de um ombro entre  $6,5$  e  $7^\circ$ . Segundo Ratnayake *et al.* (2009), o aumento da distância interplanar basal descrito é devido à co-intercalação das moléculas polares da erucamida nas galerias da argila, proveniente da formação de pontes de hidrogênio do grupo amida ( $\text{CONH}_2$ ) deste aditivo com os íons das camadas do silicato. O difratograma do co-intercalante (Figura 6.6) apresenta três picos de reflexão ( $2,2$ ;  $4,2$  e  $6,2^\circ$ ), corroborando os deslocamentos observados para os sistemas à base de erucamida. Aumentos na distância interplanar basal e o aparecimento de um segundo pico e um ombro entre  $6$  e  $7^\circ$  foram obtidos por Alves (2012), para sistemas à base de polipropileno, argila organofílica, compatibilizante PP-g-MA e erucamida, confirmando o comportamento observado para os sistemas do presente estudo.

A adição da erucamida levou a uma maior intercalação em comparação aos nanocompósitos preparados apenas com o agente intercalante.

A partir dos difratogramas de raios-x, foi possível analisar também a cristalinidade dos sistemas investigados. Nos difratogramas do polipropileno e dos nanocompósitos estudados, a fase cristalina é representada por picos mais estreitos e, a fração amorfa, por picos alargados em função da desordem molecular. Com o auxílio do software Fityk, utilizando-se ajuste Gaussiano, os difratogramas obtidos foram deconvoluídos em picos e halos referentes às contribuições das regiões cristalinas e amorfas, conforme demonstrado na Figura 6.7. Por meio dessas deconvoluções, foi possível calcular a cristalinidade através da razão entre a soma das áreas cristalinas e a soma das áreas cristalinas e amorfas (Equação 3).

Figura 6.7. Difratomogramas das amostras PPH 103, PP/5A e PP/15gMA/5A/1Eru (deconvolução das curvas).

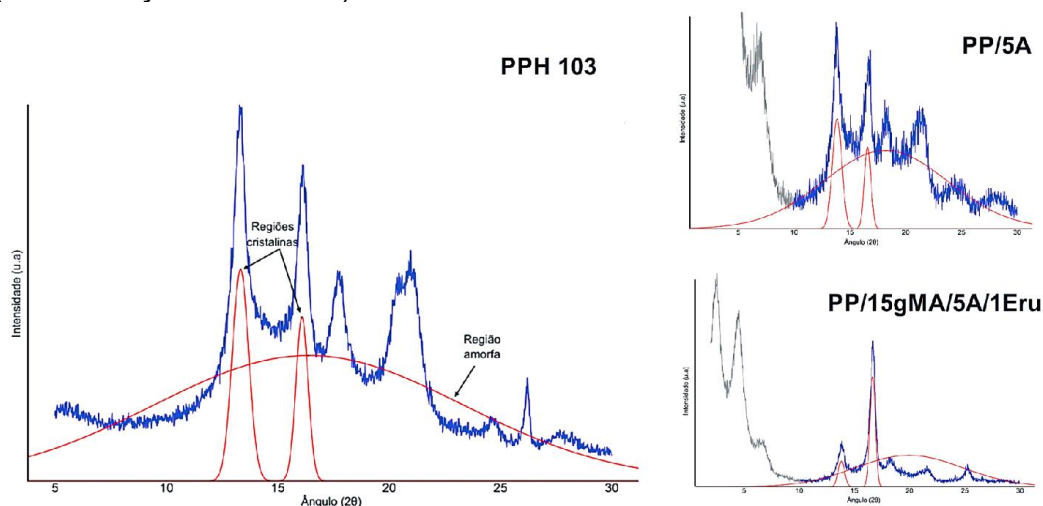


Tabela 1.7. Dados da deconvolução dos picos cristalinos, halo amorfo e grau de cristalinidade dos sistemas.

Amostras	Ic (cristalina)	Ia (amorfa)	Xc (%)
PPH 103	29,41	16,39	64,7
PP/5A	30,44	18,20	63,0
PP/5gMA	36,17	18,31	66,8
PP/15gMA	30,47	16,84	64,9
PP/5gMA/5A	26,95	16,43	62,6
PP/15gMA/5A	20,46	16,10	56,5
PP/5gMA/5A/05Eru	23,30	16,42	59,2
PP/15gMA/5A/1Eru	26,55	18,00	60,1

A partir dos dados obtidos na Tabela 6.7, foi possível concluir que o agente compatibilizante (Polybond 3150) não afetou a cristalinidade do polipropileno, e que esta manteve-se praticamente a mesma do PPH 103 puro. Entretanto, ao se adicionar argila organofílica à matriz polimérica, observou-se uma queda da cristalinidade dos sistemas. Este comportamento mostrou que o argilomineral retardou o crescimento dos cristais, tornando-os menos perfeitos. A ação conjunta do PP-g-MA e da Cloisite 20A, propiciou um caráter ligeiramente mais amorfo às amostras quando comparadas ao polipropileno puro. No que diz respeito à cristalinidade, não se pode atribuir algum efeito proveniente da adição

do agente co-intercalante. É importante ressaltar que apesar dos resultados não fornecerem o mesmo valor de grau de cristalinidade para uma mesma amostra, em geral, os valores obtidos possuem boa correlação aqueles obtidos por DSC.

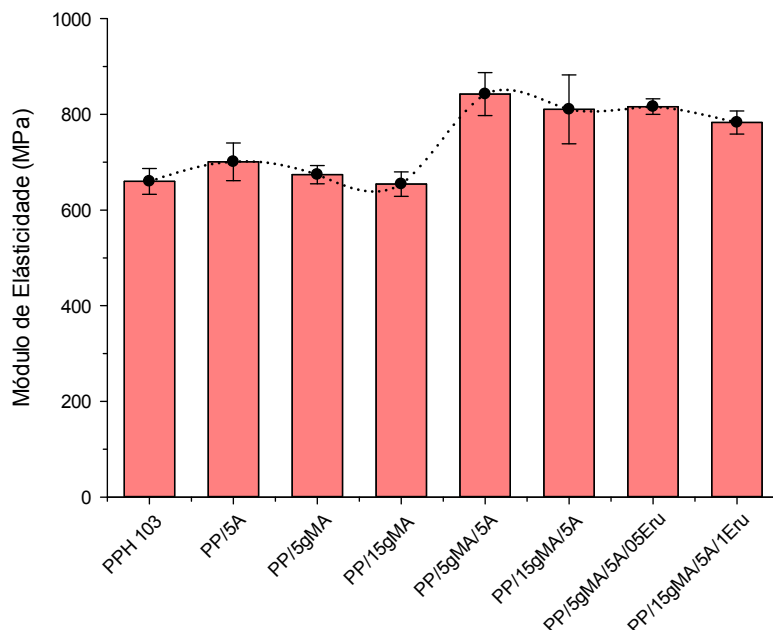
#### **6.4.2 Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados estão ilustradas nas Figuras de 6.8 a 6.10. Os valores médios dessas propriedades estão representados na Tabela 6.8.

Considerados os erros experimentais, os módulos elásticos dos sistemas PP/5A, PP/5gMA e PP/15gMA, foram próximos ao do PP puro, demonstrando que a rigidez do PP não foi alterada significativamente com a incorporação da argila, no teor adicionado, e nem com o tipo ou teor de compatibilizante. Resultados semelhantes foram obtidos por Lopez *et al.* (2003) para sistemas contendo argila organofílica e agente compatibilizante. Ton-That *et al.* (2004) também relatam que a adição de PP-*g*-MA em matriz de polipropileno não tem efeito expressivo sobre as propriedades mecânicas do material.

A ação conjunta da argila organofílica, do agente compatibilizante e do agente co-intercalante, no entanto, provocou aumentos de até 25% no módulo de elasticidade em relação aos valores obtidos para a matriz pura. Considerando os erros experimentais, o aumento do teor de PP-*g*-MA e erucamida não causou alterações significativas nos sistemas estudados. Resultados semelhantes foram observados por Alves *et al.* (2013) em sistemas à base de polipropileno homopolímero/argila organofílica/agente compatibilizante PP-*g*-MA/erucamida. Nos casos onde ocorreu aumento significativo no módulo, os aditivos polares, provavelmente, promoveram maior interação da matriz polimérica com a superfície da carga, devido à maior intercalação do polímero entre as camadas de argila.

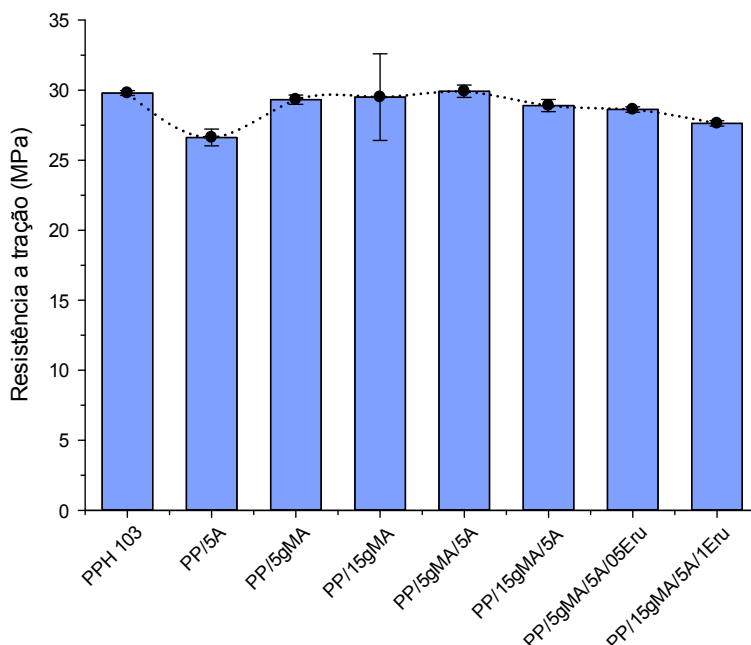
Figura 6.8. Módulo de elasticidade dos nanocompósitos a base de PPH 103 homopolímero.



O sistema PP/5A apresentou valor de resistência à tração ligeiramente inferior ao do PP puro, possivelmente devido à baixa interação carga e polímero, o que não favoreceu a ação reforçante da argila. Resultados semelhantes foram relatados por Wang *et al.* (2004) e Lee e Goettler (2004) no desenvolvimento de nanocompósitos PP/argila. A resistência à tração dos sistemas contendo o agente compatibilizante e o co-intercalante não apresentou variações expressivas em relação ao PP puro, indicando que o comportamento mecânico da matriz não foi comprometido. Comportamentos semelhantes foram observados por Lee e Goettler (2004), Rodrigues *et al.* (2007) e Morales *et al.* (2012) no desenvolvimento de nanocompósitos PP/argila.



Figura 6.9. Resistência à tração dos nanocompósitos a base de PPH 103 homopolímero.



O sistema PP/5A, apresentou resistência ao impacto aproximadamente 18% maior do que a do PP puro. Acredita-se que a efetiva dispersão das cargas seja responsável pela melhoria na capacidade do material em absorver energia. Resultados semelhantes foram observados por Zhu *et al.* (2014) para nanocompósitos contendo argila em sua composição. Nos sistemas PP/5gMA e PP/15gMA, o aumento na resistência ao impacto foi de até aproximadamente 20%, em relação ao homopolímero utilizado, indicando que a presença de PP-*g*-MA nestas concentrações eleva a resistência ao impacto. Segundo Lopez *et al.* (2003), concentrações elevadas de polipropileno graftizado com anidrido maleico reduzem a resistência ao impacto do material, conclusão essa, contrária aos resultados obtidos neste trabalho. As composições PP/5gMA/5A e PP/15gMA/5A apresentaram resistência ao impacto próximas ao do PP puro, indicando que a argila fragilizou o material, mas não o suficiente para comprometer essa propriedade.

Os sistemas contendo erucamida apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto em relação às amostras de PP puro, com aumentos de até 48% quando um maior teor do co-intercalante foi utilizado. É possível que este resultado esteja relacionado à morfologia desenvolvida nos sistemas,

devido à co-intercalação das moléculas polares da erucamida nas galerias da argila. Haworth e Ratnayake (2011) atestam que a erucamida, quando em concentrações relativamente baixas, auxilia no processo de intercalação nos nanocompósitos, no entanto, em quantidade excessiva, causa um efeito lubrificante no processamento da massa fundida.

De acordo com os resultados obtidos no teste de índice de fluidez, o uso do compatibilizante, juntamente com o agente co-intercalante, nos teores utilizados nesse trabalho, foi capaz de aumentar a viscosidade dos sistemas. Esse aumento na viscosidade favoreceu a quebra dos aglomerados de partículas, o que refletiu na melhoria da resistência ao impacto, principalmente na amostra PP/15gMA/5A/1Eru.

Figura 6.10. Resistência ao impacto dos nanocompósitos a base de PPH 103 homopolímero.

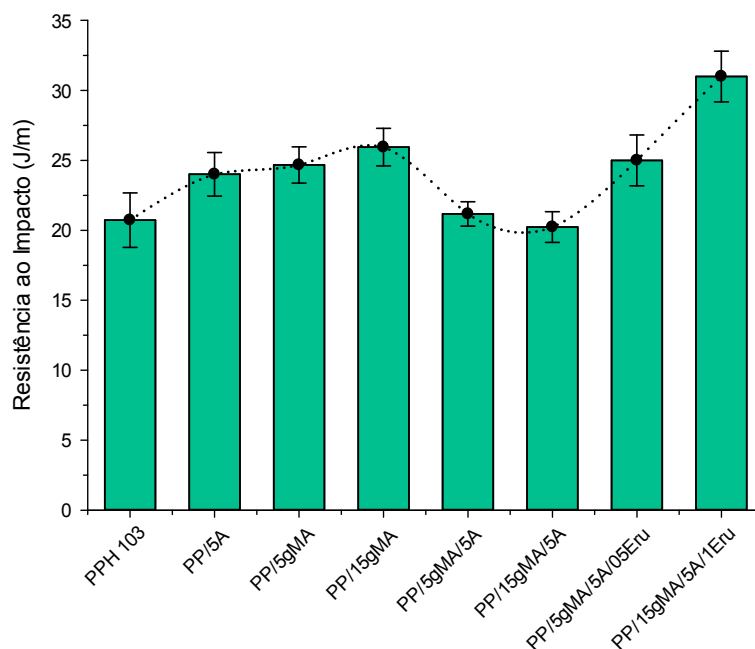


Tabela 6.8. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos

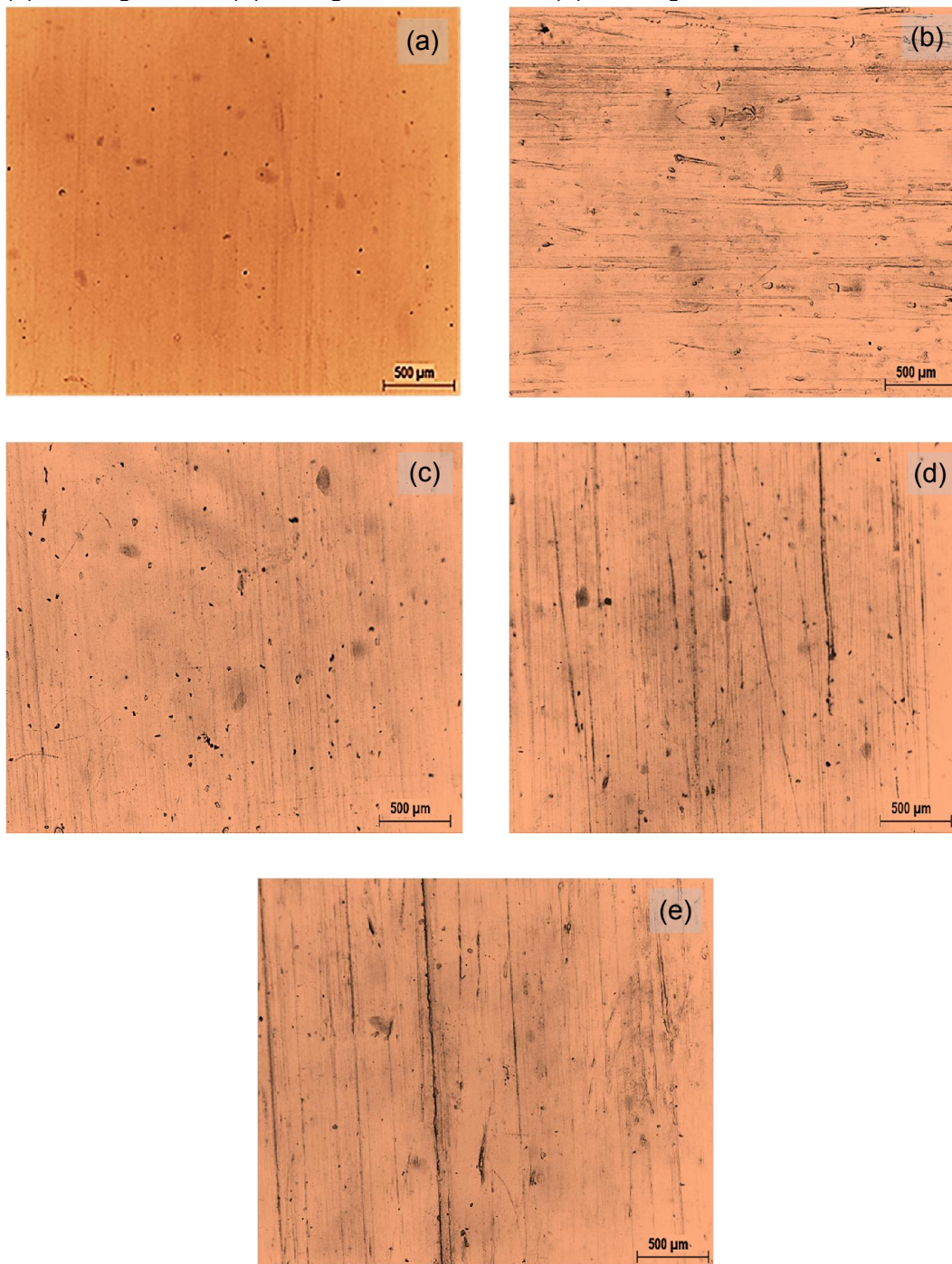
<b>Mistura</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	<b>Resistência a Tração (MPa)</b>	<b>Resistência ao Impacto (J/m)</b>
PPH 103	659,96 ± 27,03	29,79 ± 0,17	20,73 ± 1,94
PP/5A	700,85 ± 39,45	26,62 ± 0,60	24,00 ± 1,55
PP/5gMA	674,04 ± 19,14	29,32 ± 0,33	24,65 ± 1,29
PP/15gMA	654,29 ± 25,54	29,50 ± 3,09	25,95 ± 1,34
PP/5gMA/5A	842,38 ± 44,76	29,92 ± 0,44	21,17 ± 0,87
PP/15gMA/5A	810,38 ± 71,97	28,90 ± 0,43	20,23 ± 1,09
PP/5gMA/5A/05ERU	816,25 ± 16,16	29,62 ± 0,19	25,00 ± 1,82
PP/15gMA/5A/1ERU	783,00 ± 24,15	27,63 ± 0,20	31,00 ± 1,81

#### 6.4.3 Microscopia óptica

A Figura 6.11 ilustra a dispersão da carga nos sistemas a base de polipropileno.

Através das micrografias, foi possível observar a presença de aglomerados de argila bem dispersos na matriz e com tamanhos variados, semelhantemente ao observado por Xie *et al.* (2010), que identificou aglomerados de argila com dimensões variadas para sistemas PP/Cloisite 20A. Os tamanhos dos aglomerados aparentemente tenderam a diminuir com aumentos no teor de erucamida, sugerindo uma maior facilidade de intercalação deste aditivo nas lamelas da argila. Resultado análogo foi observado por Alves *et al.* (2013) para matrizes de polipropileno homopolímero, contendo os mesmos teores percentuais de erucamida, utilizados neste trabalho.

Figura 6.11. Micrografias ampliadas 4x dos sistemas (a) PP/5A, (b) PP/5gMA/5A, (c) PP/15gMA/5A, (d) PP/5gMA/5A/05ERU e (e) PP/15gMA/5A/1ERU.



#### 6.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 6.12 a 6.16 são apresentadas as micrografias obtidas a partir de superfícies de fratura de corpos de prova de impacto, dos sistemas investigados, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Figura 6.12. Amostras de PP/5A. Ampliação: 500X e 3000X respectivamente.

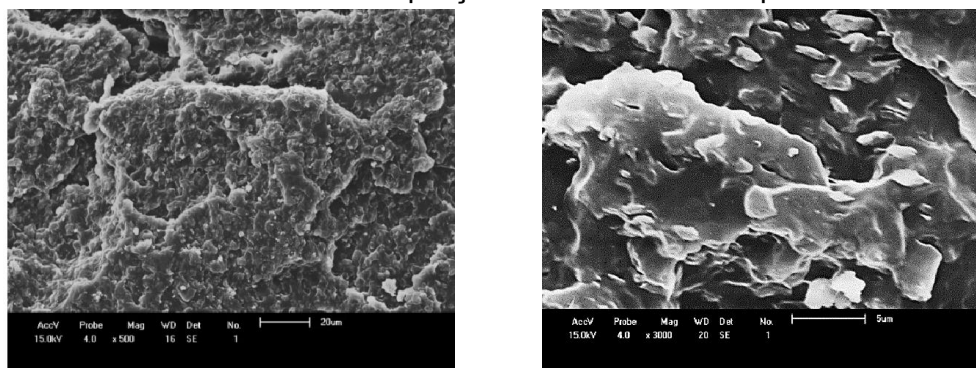


Figura 6.13. Amostras de PP/5gMA/5A. Ampliação: 500X e 3000X respectivamente.

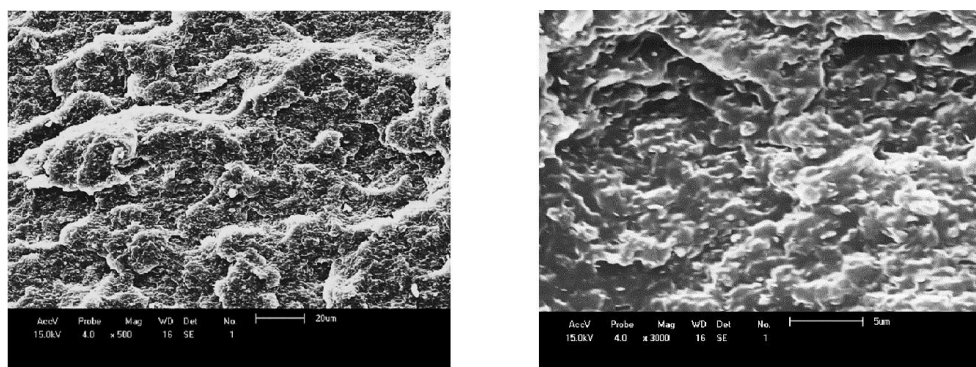


Figura 6.14. Amostras de PP/15gMA/5A. Ampliação: 500X e 3000X respectivamente.

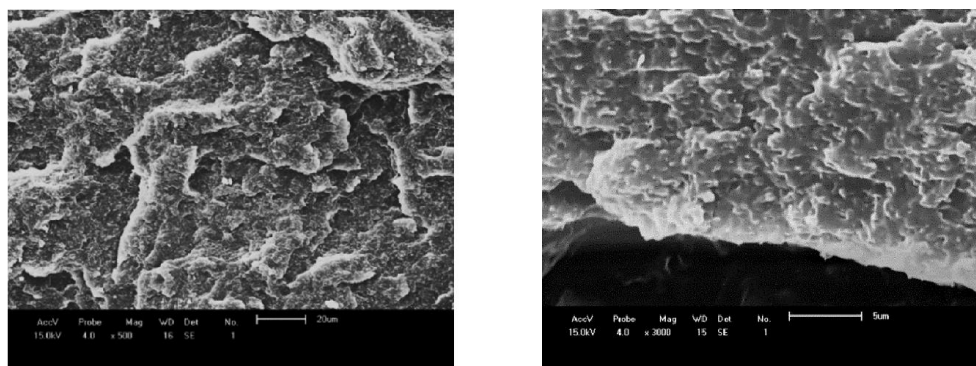




Figura 6.15. Amostras PP/5gMA/5A/05Eru. Ampliação: 500X e 3000X respectivamente.

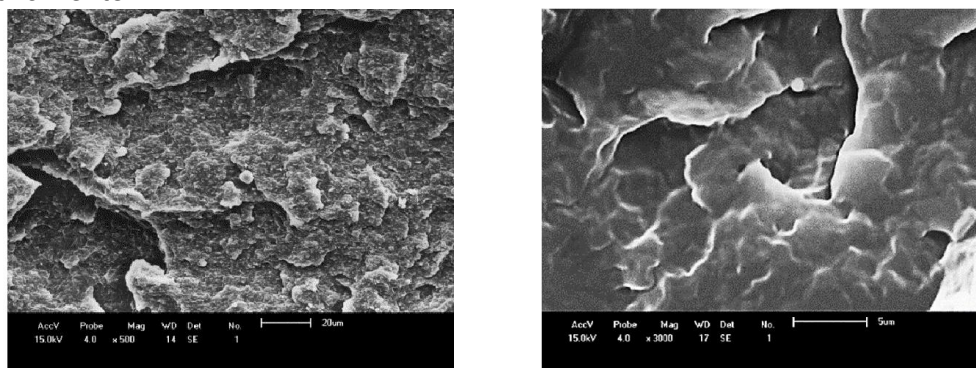
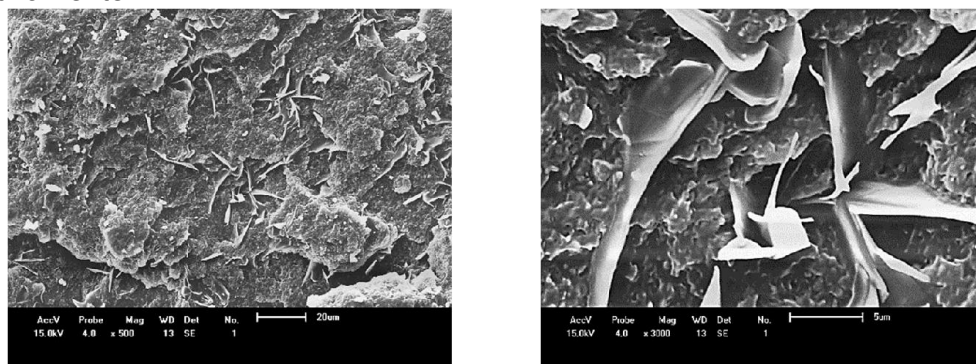


Figura 6.16. Amostras de PP/15gMA/5A/1Eru. Ampliação: 500X E 3000X respectivamente.



Para a composição PP/5A, foi possível observar por MEV, a presença de aglomerados da carga ao longo da superfície e a formação de vazios em resposta à concentração de tensão. A adição do agente compatibilizante e do co-intercalante aos sistemas causou uma considerável modificação na morfologia, proporcionando a obtenção de uma fase dispersa mais refinada e homogênea. Esta morfologia pode ter contribuído para o aumento do módulo de elasticidade e da resistência ao impacto em relação ao polipropileno puro destes sistemas. A mudança mais significativa foi observada na amostra com maior teor do co-intercalante (PP/15gMA/5A/1Eru). Acredita-se que, para esta composição, a erucamida tenha funcionado como um plastificante interno, facilitando o deslizamento das cadeias poliméricas e diminuindo o valor da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), corroborando os resultados obtidos por DSC. Imagens semelhantes foram obtidas por Sinha Ray *et al.* (2004), Modesti *et al* (2005) e Brito *et al* (2013) para nanocompósitos contendo argila organofílica em sua composição.

#### 6.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão estão ilustrados nas Figuras de 6.17 a 6.21.

Figura 6.17. Fotomicrografias de MET da amostra PP/5A. Escala: 100 e 50nm respectivamente.

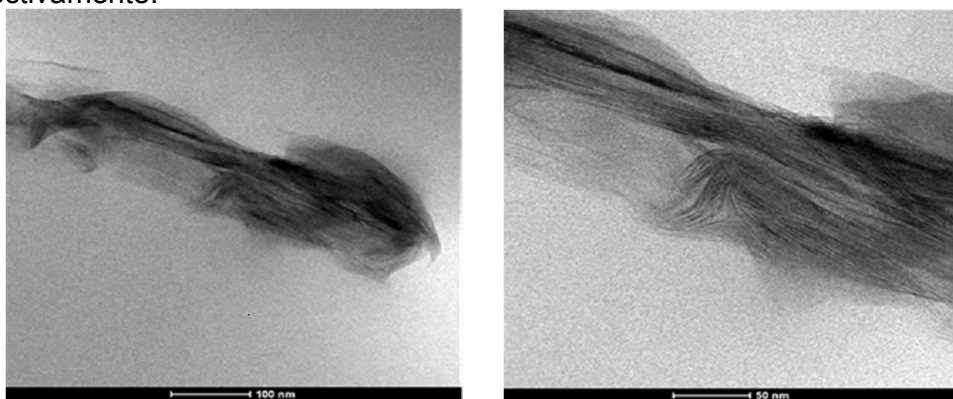


Figura 6.18. Fotomicrografias de MET da amostra PP/5gMA/5A. Escala: 100 e 50nm respectivamente.

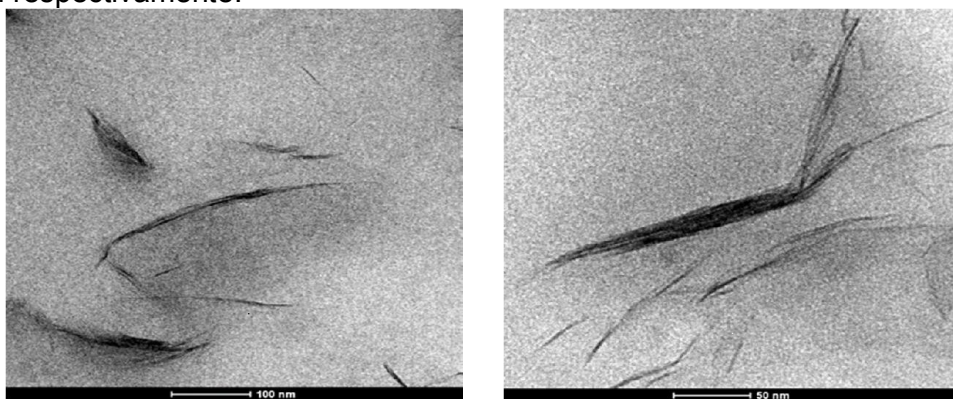


Figura 6.19. Fotomicrografias de MET da amostra PP/15gMA/5A. Escala: 100 e 50nm respectivamente.

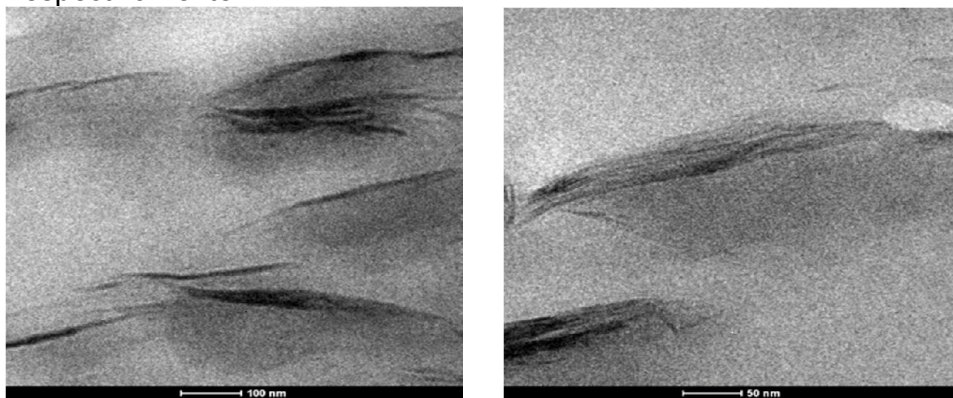


Figura 6.20. Fotomicrografias de MET da amostra PP/5gMA/5A/05Eru. Escala: 100 e 50nm respectivamente.

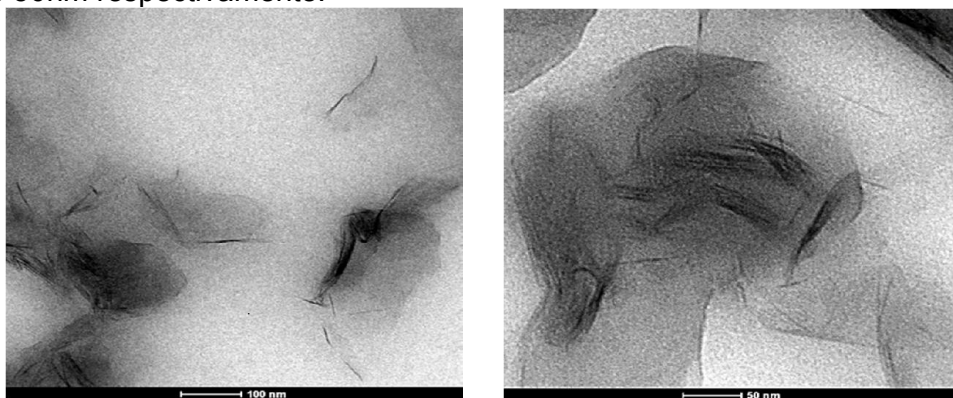
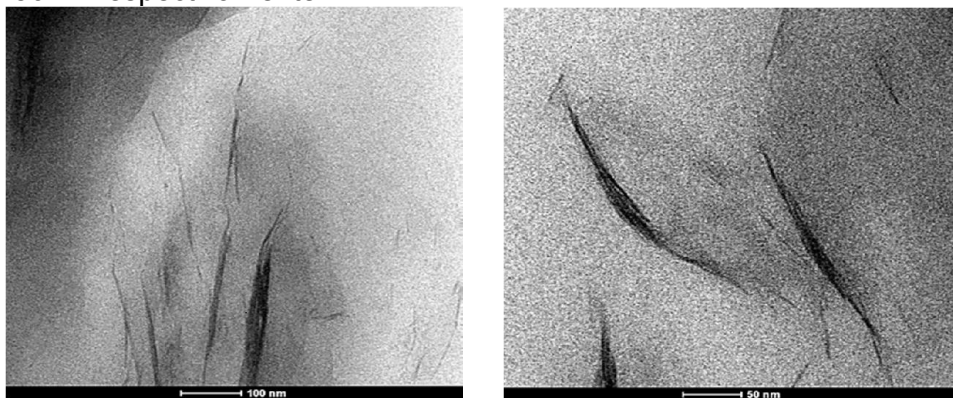


Figura 6.21. Fotomicrografias de MET da amostra PP/15gMA/5A/1Eru. Escala: 100 e 50nm respectivamente.



A partir das micrografias, foi possível observar que a composição PP/5A, formou apenas um microcompósito, com predominância de grandes partículas (aglomerados) de argilas distribuídas por toda a matriz polimérica. Para as



demais amostras avaliadas, houve a formação de nanocompósitos com partículas dispersas na forma de tactóides, estruturas esfoliadas e parcialmente esfoliadas. O aumento do percentual de agente compatibilizante e co-intercalante levou à redução do tamanho dos aglomerados com a formação de partículas menores, promovendo melhor intercalação do polímero na estrutura e também uma melhor dispersão da argila, corroborando os resultados de difração de raios X. Imagens semelhantes foram observadas por Reichert *et al.* (2000), Modesti *et al.* (2005), Ratnayake *et al.* (2009) e Alves (2012) nos estudos de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica.

O PP-g-MA e a erucamida, nas proporções utilizadas, foram essenciais para a formação de estruturas esfoliadas em escala nanométrica, o que refletiu em uma melhoria na rigidez (módulo elástico) e resistência ao impacto dos materiais estudados em relação a matriz polimérica pura.

## 7. CONCLUSÕES

De acordo com a medida do índice de fluidez (MFI) foi observada uma redução significativa deste parâmetro nos sistemas, indicando aumento da viscosidade com a incorporação da argila e/ou dos demais aditivos.

A temperatura de transição vítrea não sofreu variações significativas com a adição do argilomineral e dos aditivos. No entanto, o uso do compatibilizante e do co-intercalante, nos teores empregados, elevou a temperatura de fusão cristalina e reduziu a temperatura de cristalização dos sistemas.

A cristalinidade dos sistemas foi menor que a da matriz polimérica pura. Este comportamento pode ser atribuído à presença do argilomineral nas amostras, visto que, teores elevados de carga implicam na formação de cristais menores e menos perfeitos, devido a um maior número de impedimentos ao seu crescimento.

A presença da argila, do anidrido maleico em baixos teores e da erucamida, aumentou a estabilidade térmica dos materiais quando comparados à do polipropileno puro.

A distância interplanar basal dos sistemas aumentou com o uso de agente compatibilizante e do co-intercalante, caracterizando a formação de estruturas intercaladas.

A resistência à tração dos sistemas não foi afetada significativamente com a incorporação de argila, do compatibilizante e do co-intercalante, entretanto, aumentos no módulo de elasticidade e na resistência ao impacto de até 48% foram observados. A erucamida favoreceu a dispersão da carga, auxiliando o processo de intercalação dos nanocompósitos.

As imagens de MEV, indicaram que a adição do agente compatibilizante e do co-intercalante promoveu a obtenção de uma fase dispersa mais refinada e homogênea. Através das micrografias obtidas por MET, foi possível visualizar a formação de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliadas e/ou intercaladas.

## 8. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Estudar a interação erucamida/compatibilizante/argila para outros teores de co-intercalante e outros tipos de poliolefinas.
- Estudar a reciclabilidade dos nanocompósitos de polipropileno/argila/PP-g-MA/erucamida.
- Estudar o efeito do tempo de residência e sua distribuição na estrutura dos nanocompósitos obtidos.
- Avaliar, através da modelagem e simulação, a processabilidade dos sistemas estudados, utilizando diferentes perfis de rosca.
- Fazer um estudo reológico, avaliando o efeito da incorporação do agente compatibilizante e co-intercalante investigado em nanocompósitos à base de poliolefinas e argila organofílica.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P. M. Bulk Metal and Ceramics Nanocomposites. In: (Ed.). Nanocomposite Science and Technology: Wiley-VCH Verlag GmbH e Co. KGaA, 2003. p.1-75. ISBN 9783527602124.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. . Materials Science and Engineering, v. 28, p. 1-63 2000.

ALVES, T. S. Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica. 2012. Tese de Doutorado Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

ALVES, T. S. et al. Efeito do co-intercalante CIS-13-docosenamida na morfologia e propriedades mecânicas de compósitos polipropileno/argila organofílica. Polímeros, v. 23, n. 5, p. 672-677, 2013. ISSN 0104-1428.

ANDRADE, D. L. A. C. S. - Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão. 2003. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

ARAÚJO, S.; et al. Nanocompósitos PP/bentonita empregando uma bentonita de wyoming tratada com três diferentes tipos de sais quaternários de amônio. Revista Matéria, v. 9, n. 4, p. 426-436, 2004.

ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. Polymer Degradation and Stability, v. 93, n. 10, p. 1770-1775, 2008. ISSN 0141-3910.

ATAEEFARD, M.; MORADIAN, S. Polypropylene/Organoclay Nanocomposites: Effects of Clay Content on Properties. Polymer-Plastics Technology and Engineering, v. 50, n. 7, p. 732-739, 2011. ISSN 0360-2559.

BHATTACHARYYA, D. et al. Nanotechnology, big things from a tiny world: a review. International Journal of u- and e- Service, Science and Technology, p. 2:29-38, 2009.

BOMTEMPO, J. V. Innovation et organisation: le cas de l'industrie des polymeres. 1994. 296 Tese de Doutorado L' École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris.

BRITO, G. F. et al. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita nacional: influência da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade. *Polímeros*, v. 18, p. 170-177, 2008. ISSN 0104-1428.

BRITO, G. F. et al. Efeito compatibilizante de uma argila organofílica na blenda PLA/terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). *Polímeros*, v. 23, p. 531-537, 2013. ISSN 0104-1428.

BUZEA, C.; PACHECO, I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, v. 2, n. 4, p. MR17-MR71, 2007. ISSN 1934-8630.

CANEDO, E. L. Fenômenos de Transporte. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2010. capítulo 16, seções 16.1 e 16.2, p. 488-501.

CAYMAN CHEMICAL. 13-Docosenamide. 2014. Disponível em: < <https://www.caymanchem.com/app/template/Product.vm/catalog/90377> >. Acesso em: 27/08/2014.

CHIU, C.-W. et al. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 3, p. 443-485, 2014. ISSN 00796700.

DE O. BEZERRA, F. et al. Efeito Payne em Nanocompósitos de NBR com Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 223-228, 2013. ISSN 0104-1428.

DE PAIVA, L.; MORALES, A.; GUIMARÃES, T. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 1, 2006. ISSN 0104-1428.

DENNIS, H. R. et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, v. 42, n. 23, p. 9513-9522, 2001. ISSN 0032-3861.

DI, Y. et al. Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 41, n. 7, p. 670-678, 2003. ISSN 1099-0488.

DULEBA, B.; SPIŠÁK, E. Study of pp/cloisite mmt nanocomposite properties. *Scientific Proceedings Faculty of Mechanical Engineering STU in Bratislava*. 21: 86 p. 2013.

ELEKEIROZ. Manual Completo. 2008. Disponível em: <  
<http://www.elekeiroz.com.br/PT/produtos/Documents/Manual%20Completo.pdf>  
>. Acesso em: 25/02/2014.

FERNÁNDEZ DE VELASCO-RUIZ, M. et al. Miscibility studies of erucamide (13-cis-docosenamide)/poly(lauro lactam) (nylon 12) (PA-12) blends. *Polymer*, v. 41, n. 15, p. 5819-5828, 2000. ISSN 0032-3861.

FERREIRA, K. R. M. et al. Uso de argila organofílica na compatibilização de misturas PP/EPDM. *Polímeros*, v. 21, p. 421-428, 2011. ISSN 0104-1428.

FINK, J. K. Chapter 18 - Grafting. In: FINK, J. K. (Ed.). *Reactive Polymers Fundamentals and Applications* (Second Edition). Oxford: William Andrew Publishing, 2013. p.425-452. ISBN 978-1-4557-3149-7.

FUKUSHIMA, Y. et al. Composite material and process for manufacturing same: Google Patents 1988.

GARCIA et al. Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*, v. 39, n. 5, p. 945-950, 2003. ISSN 0014-3057.

GIANNELIS, E. P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. In: GRANICK, S.; BINDER, K., et al (Ed.). *Polymers in Confined Environments*: Springer Berlin Heidelberg, v.138, cap. 3, p.107-147. 1999. (Advances in Polymer Science). ISBN 978-3-540-64266-4.

GOLEBIEWSKI, J. et al. Low density polyethylene–montmorillonite nanocomposites for film blowing. *European Polymer Journal*, v. 44, n. 2, p. 270-286, 2008. ISSN 0014-3057.

HAWORTH, B.; RATNAYAKE, U. N. Co-intercalation in PP Clay Nanocomposites: Effect of Short Chain Additives on Rheological Properties. *International Polymer Processing*, v. 26, n. 1, p. 91-99, 2011. ISSN 0930-777X.

HEJAZI, I. et al. Assessment of rheological and mechanical properties of nanostructured materials based on thermoplastic olefin blend and organoclay. *Materials & Design*, v. 32, n. 2, p. 649-655, 2011.

HERRERA, N. L. N. Synthesis and characterization of Polymer/Layered silicate nanocomposites by emulsion polymerization using organically-modified synthetic

laponite clay platelets. 2005. Tese (Ph.D.) Université Claude Bernard Lyon I, Ecole Doctoral de Materiaux, Lyon, França.

HERRERA-KAO, W.; AGUILAR-VEGA, M. Efecto de los aditivos de proceso sobre las propiedades de nanocompuestos de policarbonato con nanopartículas inorgánicas. Revista mexicana de ingeniería química, v. 7, p. 163-170, 2008. ISSN 1665-2738

HWANG, W.-G.; WEI, K.-H.; WU, C.-M. Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites. Polymer, v. 45, n. 16, p. 5729-5734, 2004. ISSN 0032-3861.

KAWASUMI, M. et al. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. Macromolecules, v. 30, n. 20, p. 6333-6338, 1997. ISSN 0024-9297.

KOMARNENI, S. "Nanocomposites", Journal of Mater. Chem., v. 2, p. 1219-1230, 1992.

LEE, K. Y.; GOETTLER, L. A. Structure-property relationships in polymer blend nanocomposites. Polymer Engineering & Science, v. 44, n. 6, p. 1103-1111, 2004. ISSN 1548-2634.

LIMA, E. G. Guia Nanotecnologia: Biotecnologia & Novas ciências. Agbook, 2012. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=-m0PAsvZ3IYC> >.

LOPEZ, D. G.; Picazo, O.; Merino, J. C; Pastor, J. M. - Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. European Polymer Journal, 39, p. 945-950, (2003).

MANO, E. B. Introdução a polímeros. Edgar Blücher, 1999. ISBN 9788521202479. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=AeO9AAAACAAJ> >.

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos. ARTLIBER, 2005. ISBN 9788588098305. Disponível em: < [http://books.google.com.br/books?id=7r\\_ZwEACAAJ](http://books.google.com.br/books?id=7r_ZwEACAAJ) >.

MARCILLA, A. et al. Pyrolysis of polymers in the presence of a commercial clay. Polymer Degradation and Stability, v. 88, n. 3, p. 456-460, 2005. ISSN 0141-3910.

MARTIN, C. Look Before You Leap: When Direct Extrusion Makes Sense. 2011. Disponível em: < <http://www.ptonline.com/articles/look-before-you-leap-when-direct-extrusion-makes-sense> >. Acesso em: 17/03/2014.

MARK, J. E. "Polypropylene, Isotactic" Polymer Data Handbook. New York, NY: Oxford University Press, p.729, 1999.

MARK, J. E. Physical Properties of Polymers Handbook. Springer, 2007. ISBN 9780387690025. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=fZl7q7UgEXkC> >.

MAZUMDAR, S. Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering. Taylor & Francis, 2001. ISBN 9781420041989. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=UfrO7plo3H0C> >.

MODESTI, M. et al. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. Polymer, v. 46, n. 23, p. 10237-10245, 2005. ISSN 0032-3861.

MOLNAR, N. Erucamide. J Am Oil Chem Soc, Berlin/Heidelberg, v. 51, n. 3, p. 84-87, 1974. ISSN 0003-021X.

MORALES, A. R. et al. Morphology, structure and mechanical properties of polypropylene modified with organophilic montmorillonite. Polímeros, v. 22, p. 54-60, 2012. ISSN 0104-1428.

NAKAJIMA, H. et al. Effect of nm-Thin Inorganic Layered Fillers on the Crystallization of Polymer Nanocomposites. MRS Online Proceedings Library, v. 791, 2003.

ORELLANA, F.; LISPERGUER, J.; NUÑEZ, C. Synthesis and characterization of polypropylene-silica, alumina and titania nanoparticles, prepared by melting. Journal of the Chilean Chemical Society, v. 59, p. 2389-2393, 2014. ISSN 0717-9707.

OTHMAN, N.; ISMAIL, H.; MARIATTI, M. Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. Polymer Degradation and Stability, v. 91, n. 8, p. 1761-1774, 2006. ISSN 0141-3910.

PAIVA, L. B. D.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. Cerâmica, p. 213-226, 2008.



PÉREZ, M. A. et al. Polypropylene/clay nanocomposites: synthesis and characterization. Journal of the Chilean Chemical Society, v. 55, p. 440-444, 2010. ISSN 0717-9707.

RATNAYAKE, U. N.; HAWORTH, B.; HOURSTON, D. J. Preparation of polypropylene–clay nanocomposites by the co-intercalation of modified polypropylene and short-chain amide molecules. Journal of Applied Polymer Science, v. 112, n. 1, p. 320-334, 2009. ISSN 1097-4628.

RAUWENDAAL, C. Mixing in Polymer Processing. Taylor & Francis, 1991. ISBN 9780824785215. Disponível em: <  
<http://books.google.com.br/books?id=UYJde8aYI20C> >.

\_\_\_\_\_. Polymer Extrusion. Hanser Gardner Publications, 2001. ISBN 9781569903216. Disponível em: <  
<http://books.google.com.br/books?id=hqBwito1EtsC> >.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003. ISSN 0079-6700.

REICHERT, P. et al. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. Macromolecular Materials and Engineering, v. 275, n. 1, p. 8-17, 2000. ISSN 1439-2054.

RODRIGUES, A. W. et al. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. Polímeros, v. 17, p. 219-227, 2007. ISSN 0104-1428.

ROOVER, B. D.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R. Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 34, n. 7, p. 1195-1202, 1996. ISSN 1099-0518.

S. V. Canevarolo Jr. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Artliber Editora, São Paulo, 2003.

SANPOREAN, C. et al. Compatibilizing agents influence on mechanical properties of PP/clay nanocomposites. Polytechnical University of Bucharest.

Scientific Bulletin. Series B: Chemistry and Materials Science, v. 75, n. 1, p. 3--16, 2013. ISSN 1454-2331.

SANTOS, S. P. Ciência e Tecnologia de Argilas São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989.

SHI, D.; HU, G.-H.; LI, R. K. Y. Concept of nano-reactor for the control of the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt. Chemical Engineering Science, v. 61, n. 11, p. 3780-3784, 2006. ISSN 0009-2509.

SINHA RAY, S. et al. Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends. Polymer, v. 45, n. 25, p. 8403-8413, 2004. ISSN 0032-3861.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais. McGraw Hill Brasil, 2013. ISBN 9788580551150.

SPEIGHT, J. G. L. N. A. Lange's handbook of chemistry. Maidenhead: McGraw-Hill Professional, 2005. ISBN 0071432205 9780071432207.

SPERLING, L. H. Polymeric multicomponent materials: an introduction. Wiley, 1997. ISBN 9780471041382. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=7WovAQAAIAAJ>>.

TARTAGLIONE, G. et al. PP and PBT composites filled with sepiolite: Morphology and thermal behaviour. Composites Science and Technology, v. 68, n. 2, p. 451-460, 2008. ISSN 0266-3538.

TON-THAT, M. T. et al. Polyolefin nanocomposites: Formulation and development. Polymer Engineering & Science, v. 44, n. 7, p. 1212-1219, 2004. ISSN 1548-2634.

UTRACKI, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Shawbury UK: 2004.

VENKATESH, G. S. et al. Effect of nanoclay content and compatibilizer on viscoelastic properties of montmorillonite/polypropylene nanocomposites. Materials & Design, v. 37, n. 0, p. 285-291, 2012. ISSN 0261-3069.

WANG, S. et al. Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n. 8, p. 1557-1561, 1998. ISSN 1097-4628.

WANG, Y. et al. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites Part B: Engineering*, v. 35, n. 2, p. 111-124, 2004. ISSN 1359-8368.

XIE, S. et al. Quantitative characterization of clay dispersion in polypropylene-clay nanocomposites by combined transmission electron microscopy and optical microscopy. *Materials Letters*, v. 64, n. 2, p. 185-188, 2010. ISSN 0167-577X

YUAN, Q.; MISRA, R. D. K. Impact fracture behavior of clay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polymer*, v. 47, n. 12, p. 4421-4433, 2006. ISSN 0032-3861.

YU-HAI, S.; YUAN-FANG, L.; DE-MIN, J. Preparation and characterization of polypropylene/solid-state organomodified montmorillonite nanocomposites. *Polymer Composites*, v. 29, n. 4, p. 357-363, 2008. ISSN 1548-0569.

ZHANG, Q. et al. The effect of clay dispersion on the crystallization and morphology of polypropylene/clay composites. *Chinese Journal of Polymer Science (CJPS)*, v. 22, n. 2, p. 175-182, 2004.

ZHENG, X.; WILKIE, C. A. *Polym. Degrad. and Stab.*, v. v. 81, n. 1, p.1-12, 2003.

ZHU, S. et al. Preparation and properties of montmorillonite/poly(ethylene glycol) grafted polypropylene/polypropylene nanocomposites. *Applied Clay Science*, v. 87, n. 0, p. 303-310, 2014. ISSN 0169-1317..

## **ANEXOS**

### **CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC), TERMOGRAVIMETRIA (TG), TENSÃO X DEFORMAÇÃO E FICHAS TÉCNICAS DOS INSUMOS**

## Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Figura A1. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/5gMA/5A

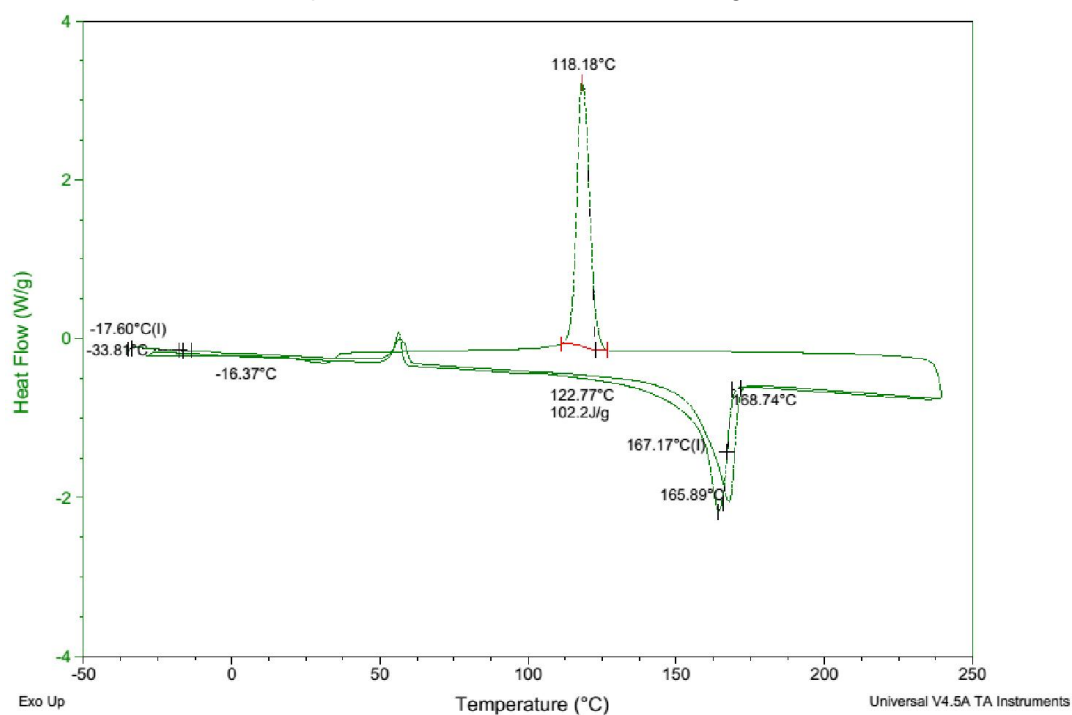


Figura A2. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/15gMA/5A

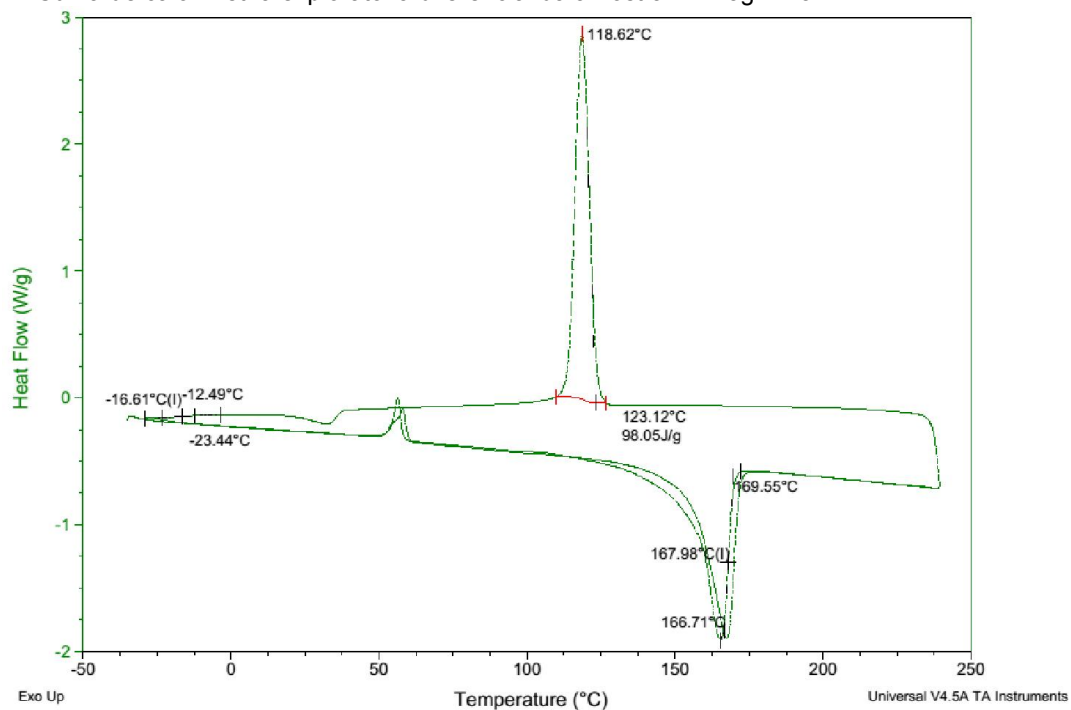


Figura A3. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/5gMA/5A/05Eru

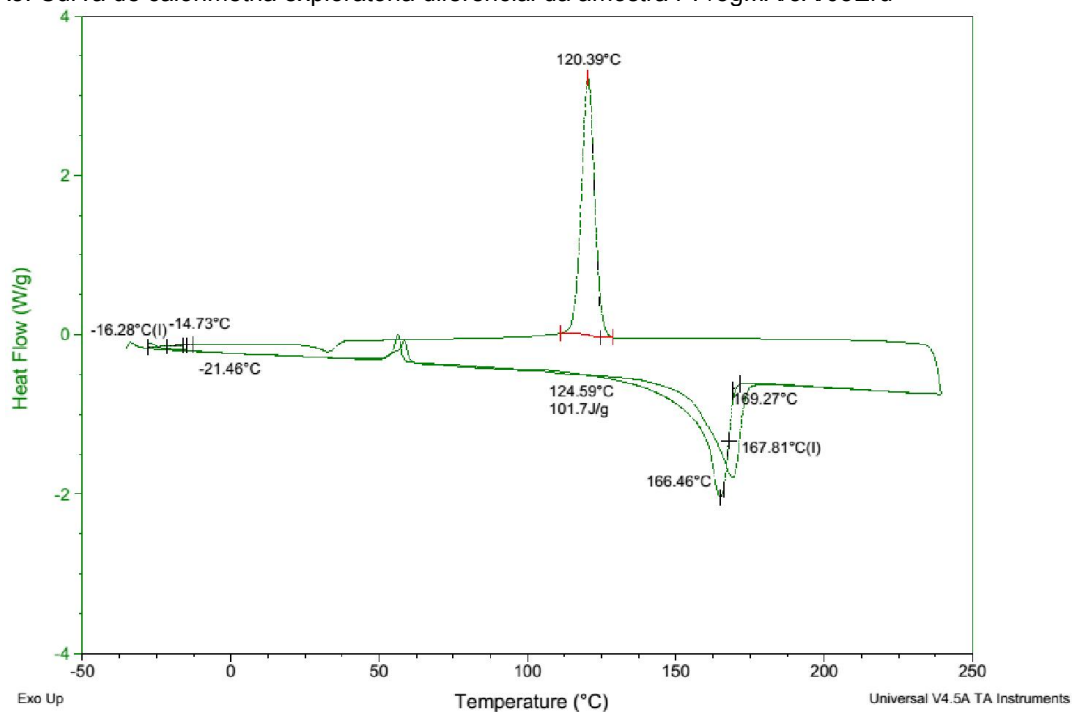


Figura A4. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/15gMA/5A/1Eru

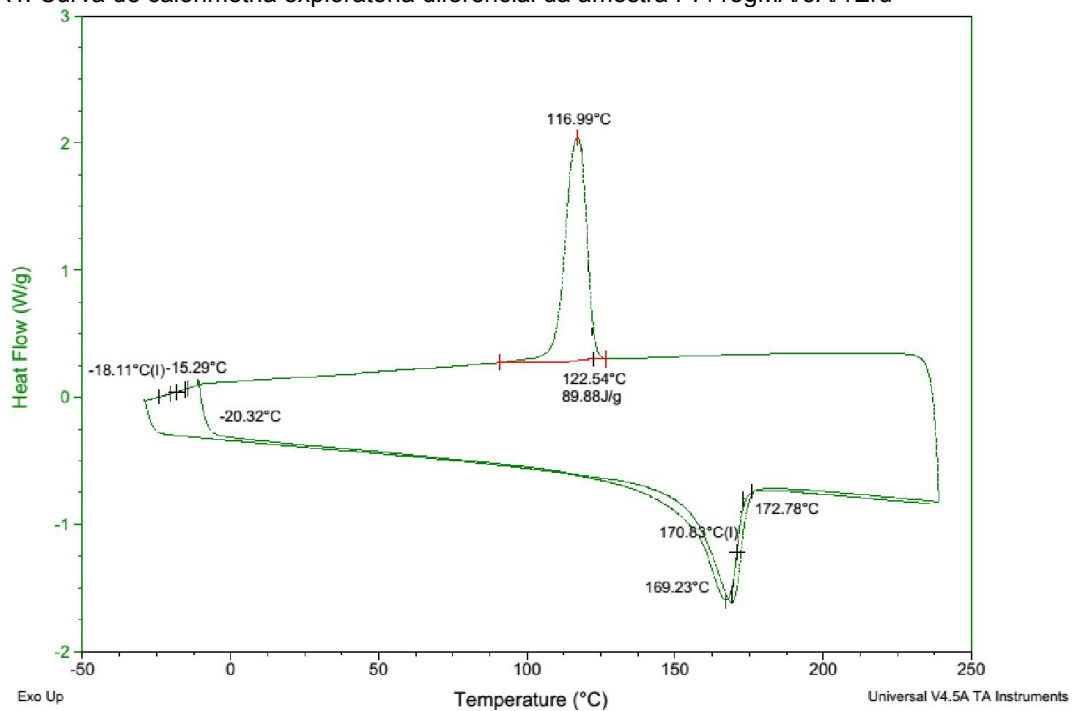


Figura A5. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/5A

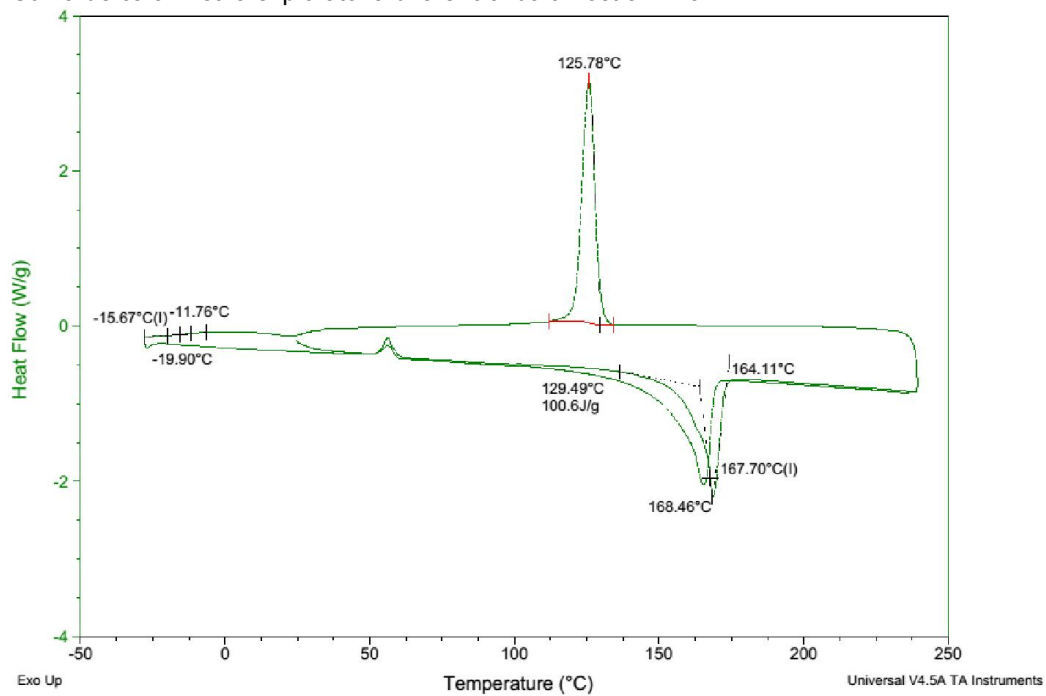


Figura A6. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/5gMA

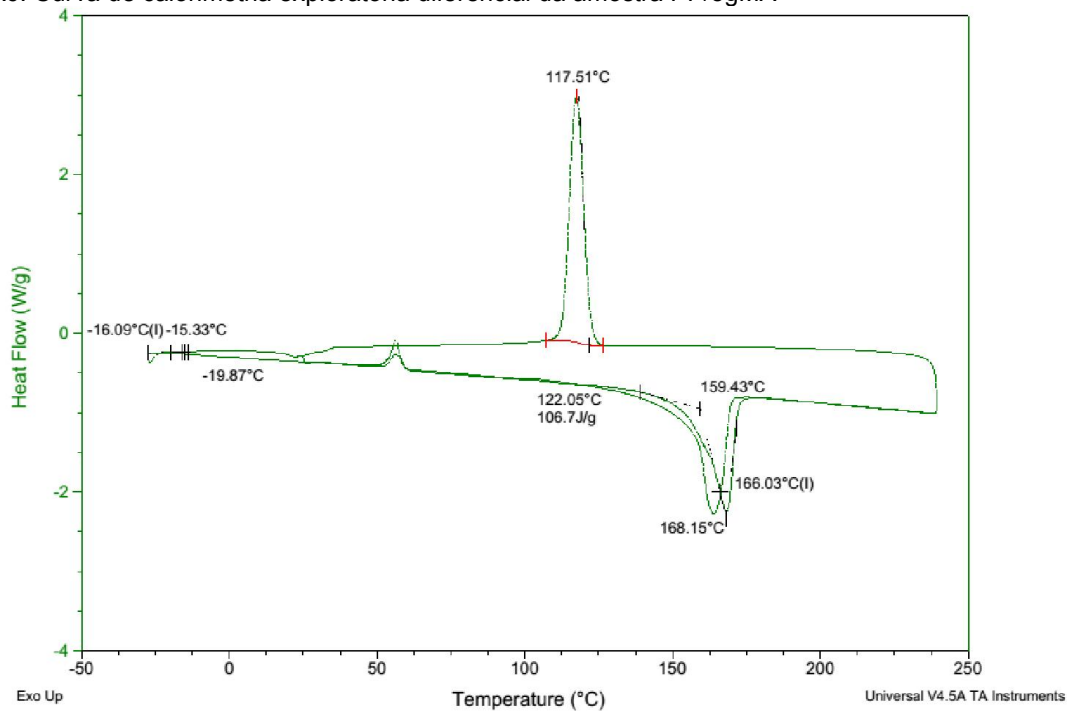


Figura A7. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/15gMA

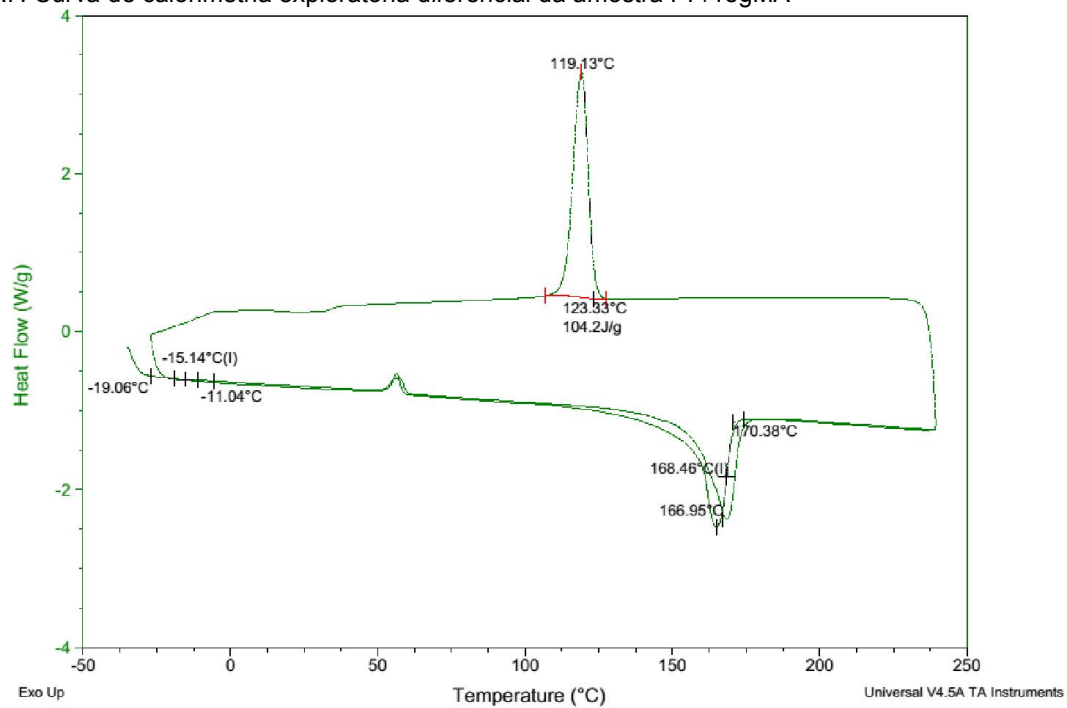
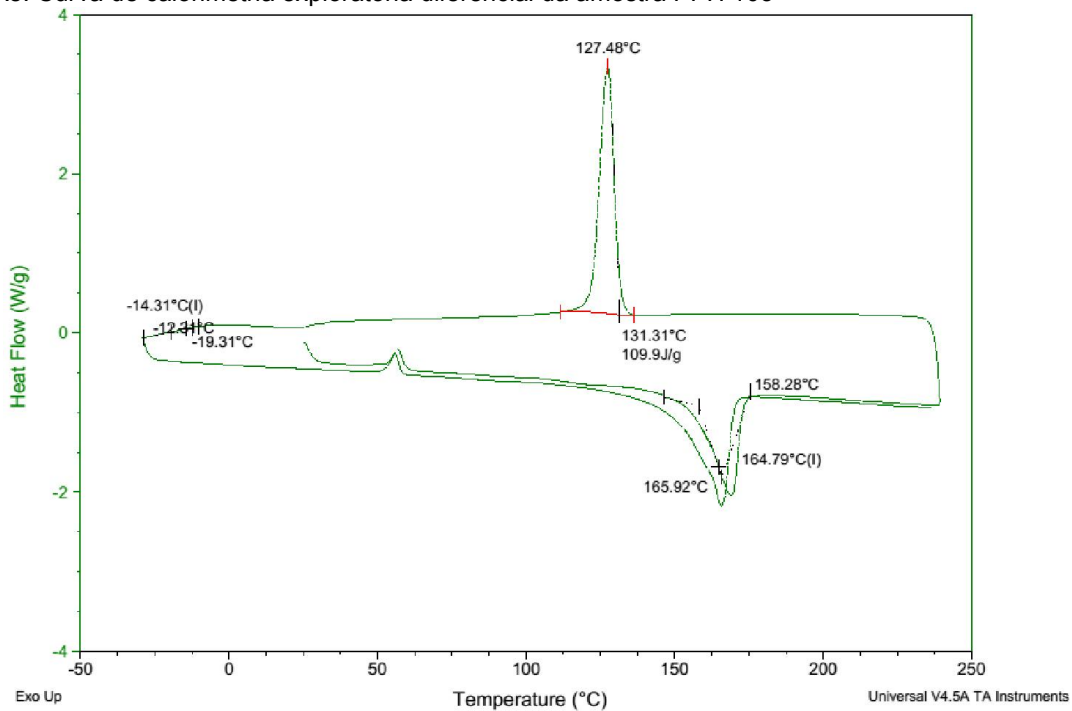


Figura A8. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PPH 103





## Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

### Tempo de aquecimento até a temperatura de fusão ( $T_m$ )

Figura A9. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/5gMA/5A

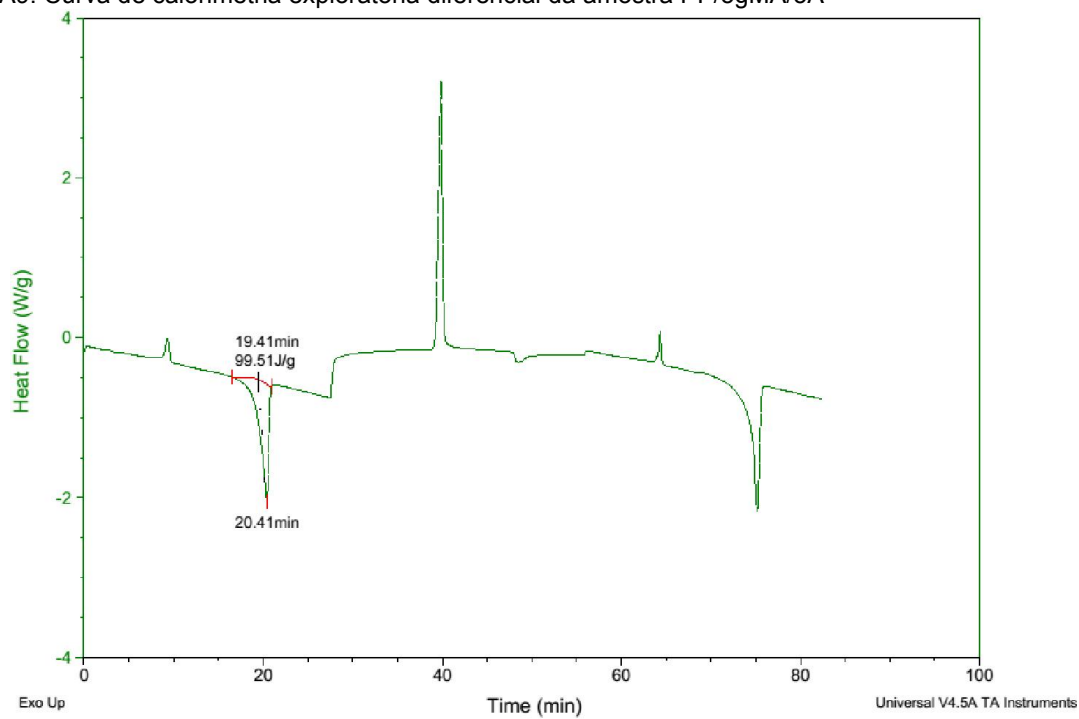


Figura A10. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/15gMA/5A

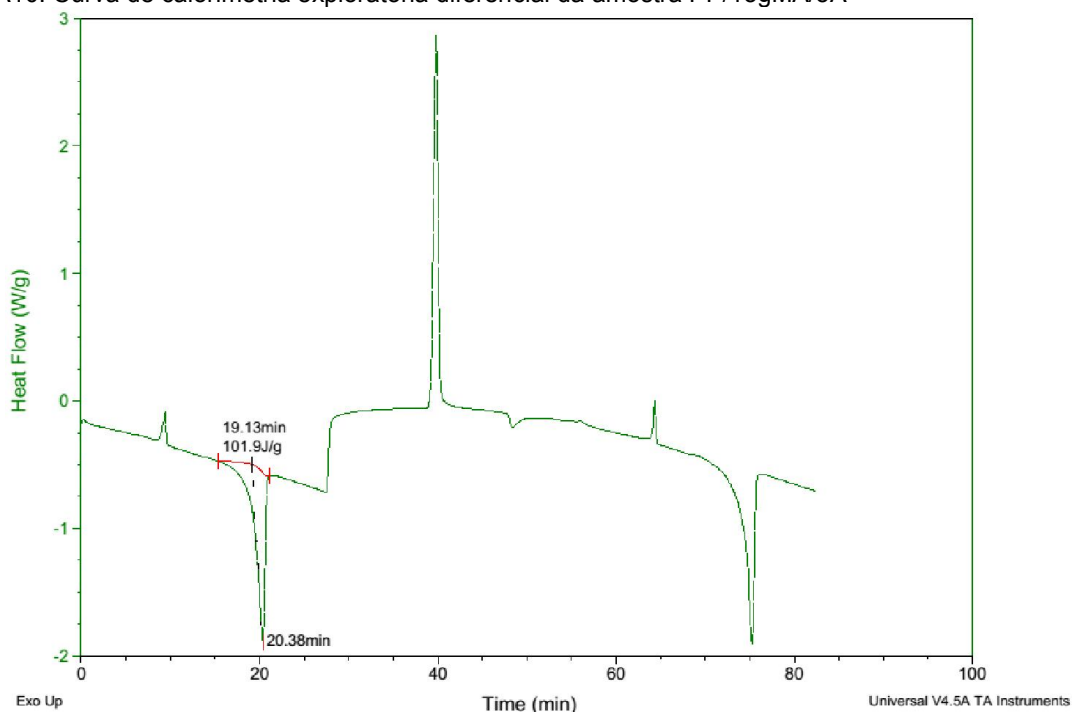


Figura A11. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/5gMA/5A/05Eru

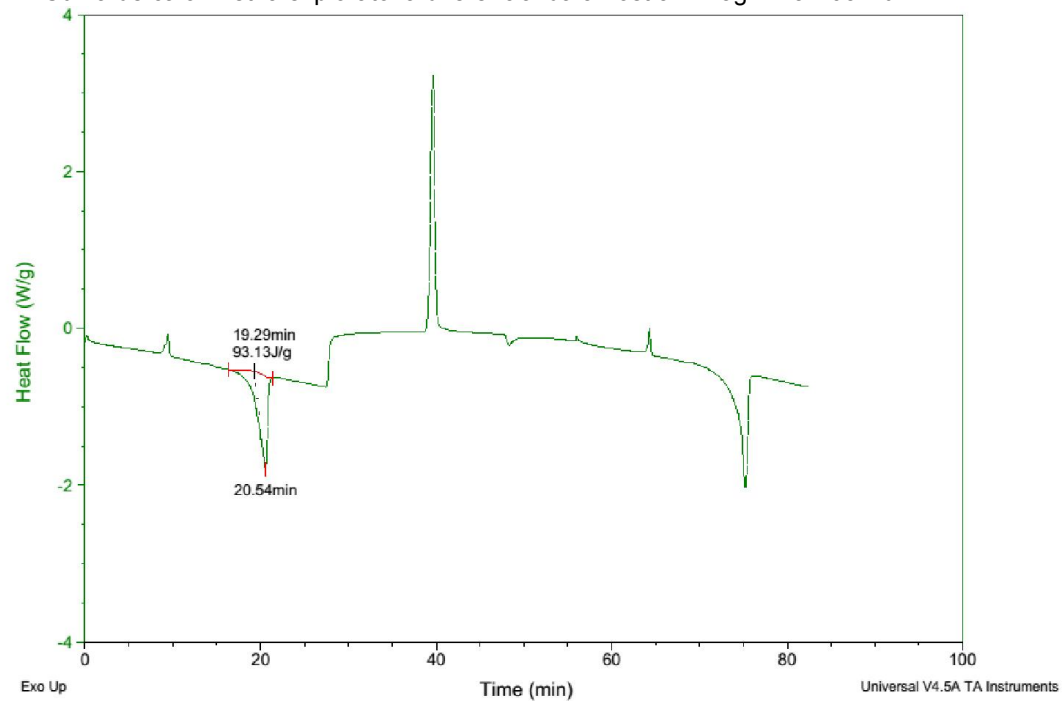


Figura A12. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/15gMA/5A/1Eru

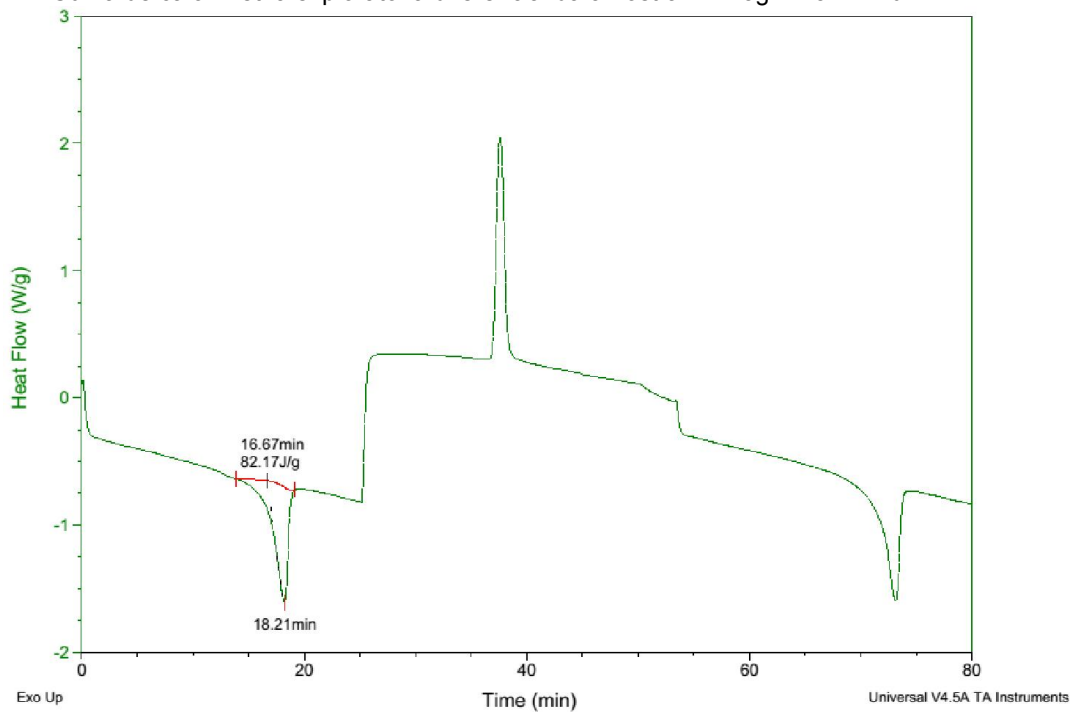


Figura A13. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/5A

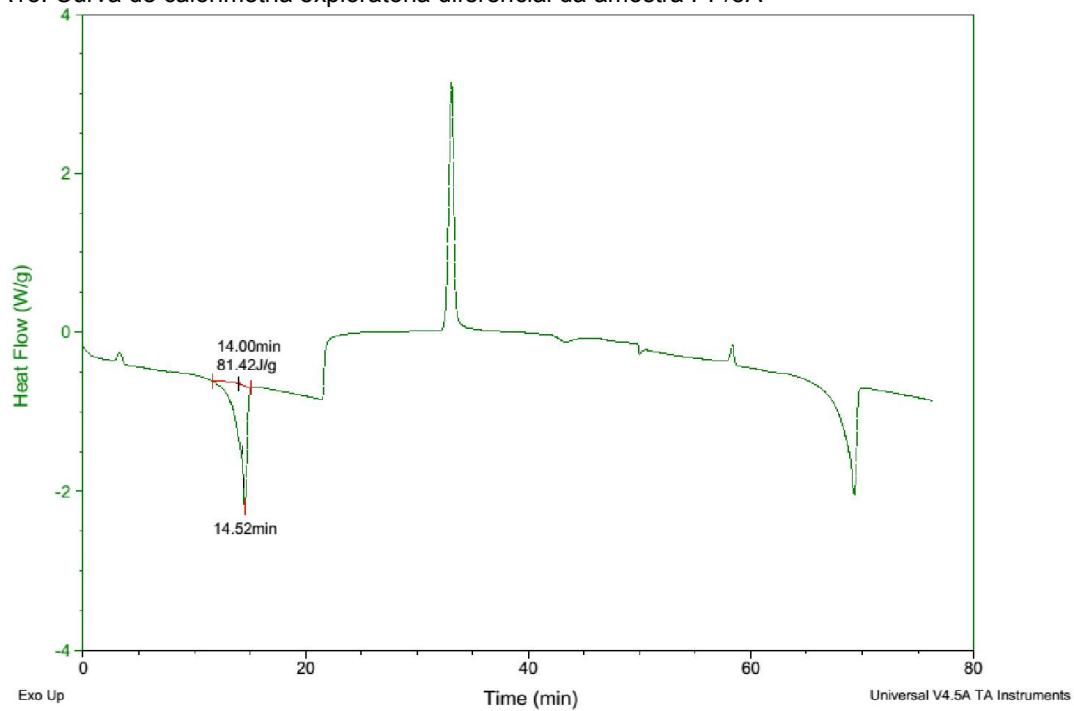


Figura A14. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/5gMA

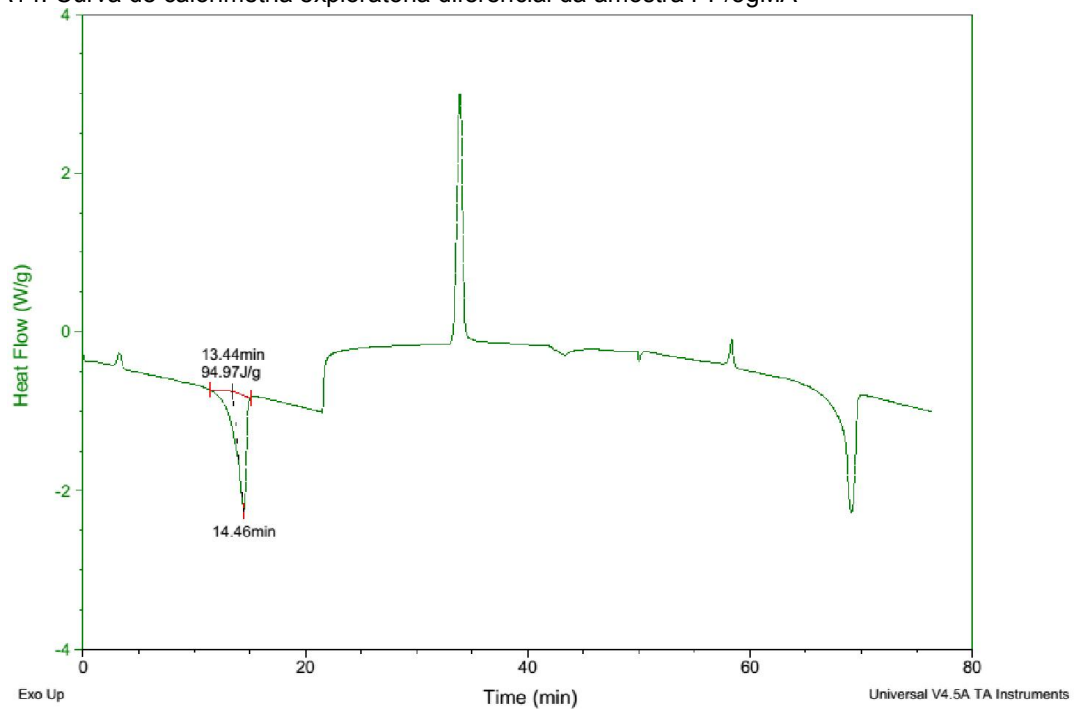


Figura A15. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PP/15gMA

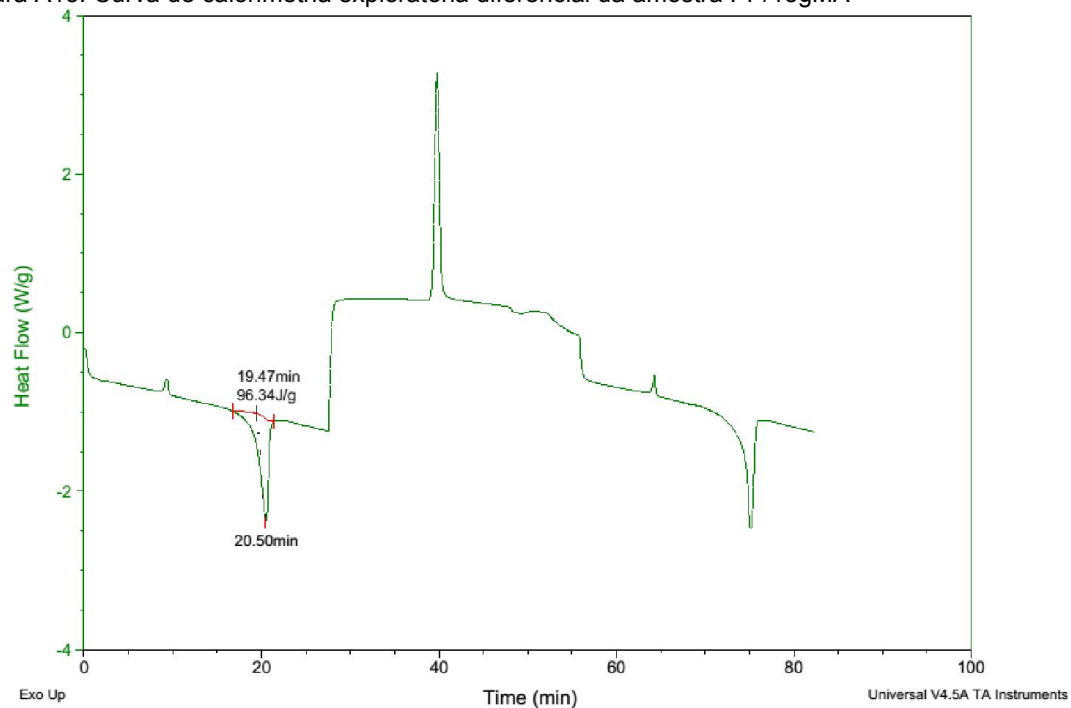
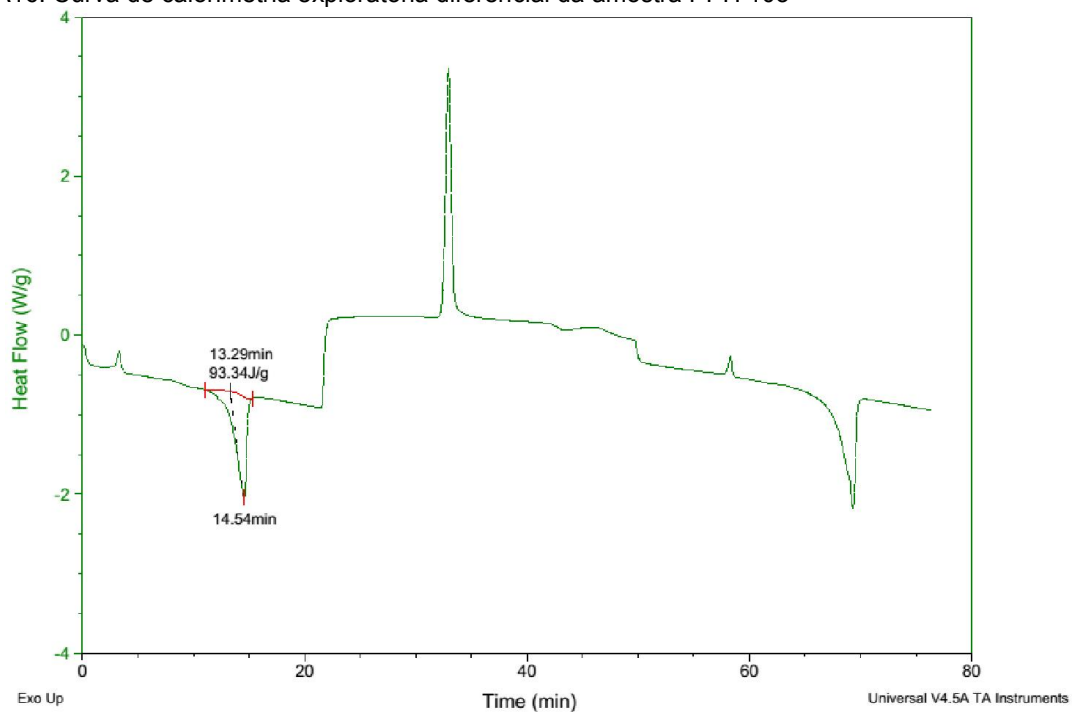


Figura A16. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra PPH 103



## Termogravimetria (TG)

Figura A17. Curva TG da amostra PP/5gMA/5A

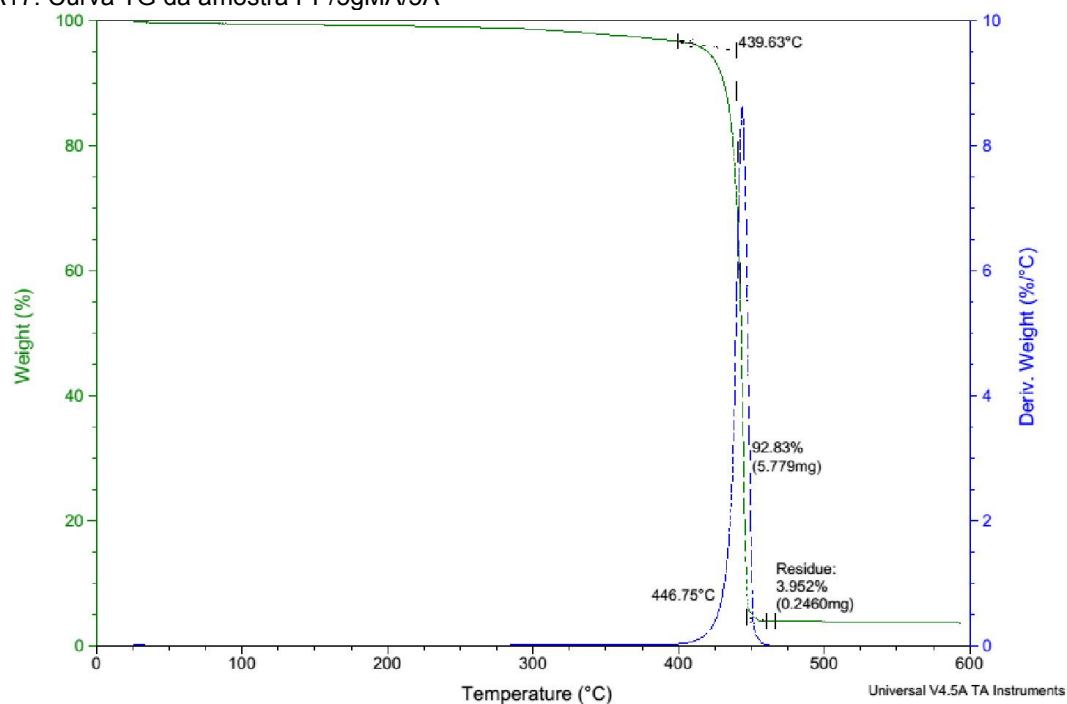


Figura A18 Curva TG da amostra PP/15gMA/5A

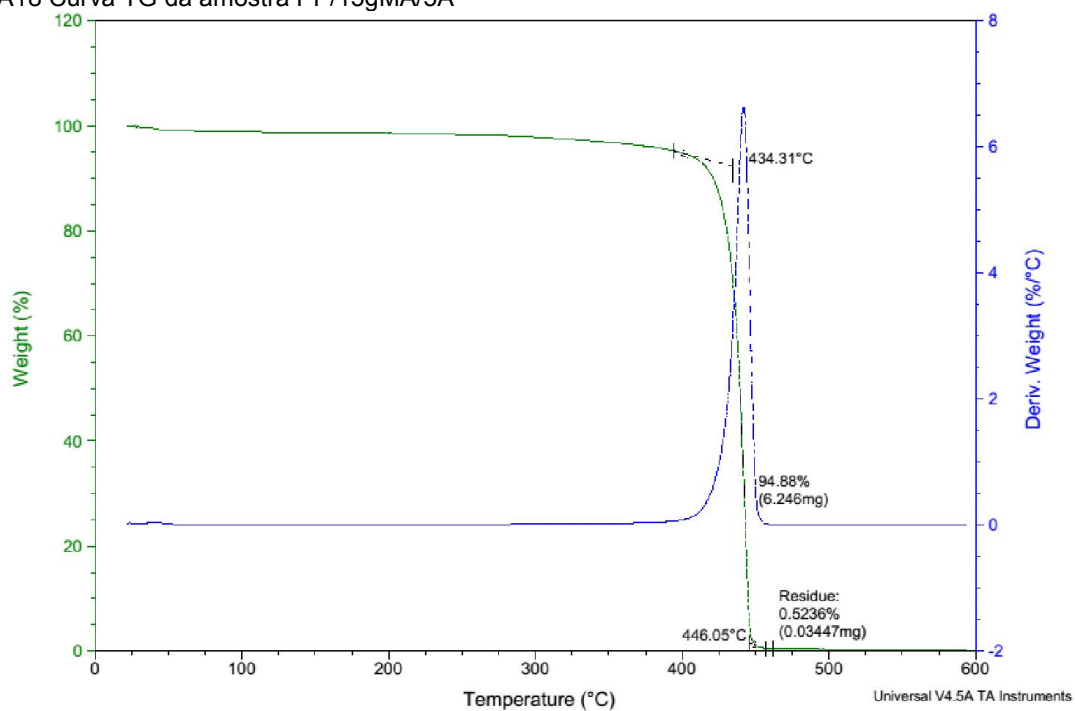


Figura A19. Curva TG da amostra PP/5gMA/5A/05Eru

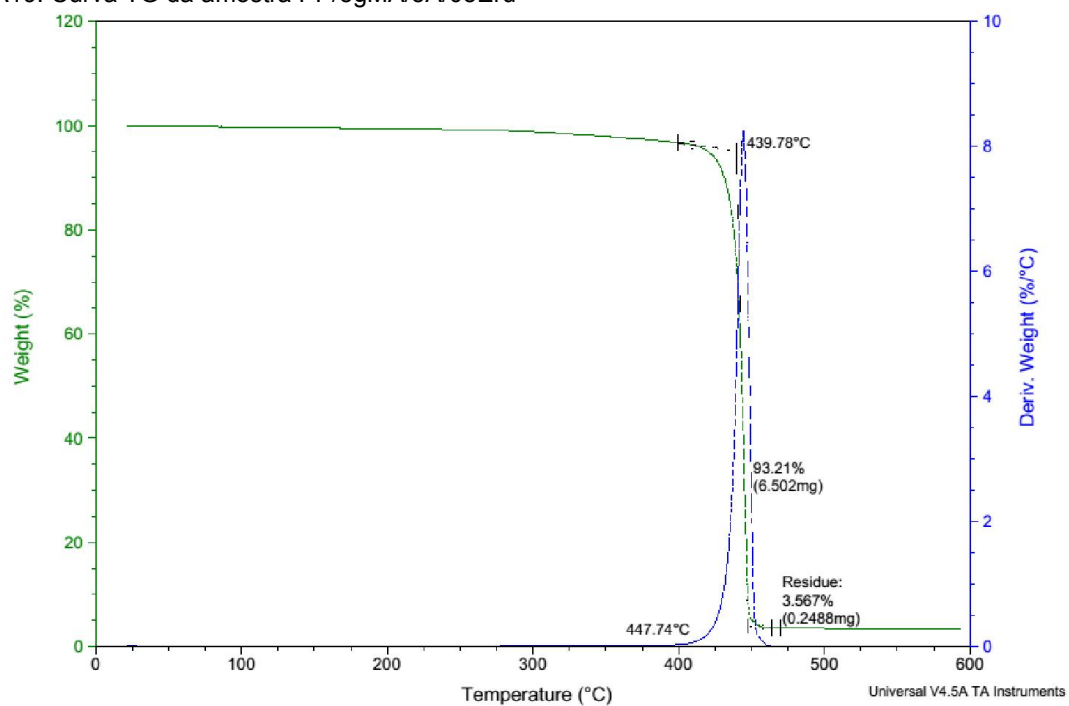


Figura A20. Curva TG da amostra PP/15gMA/5A/1Eru

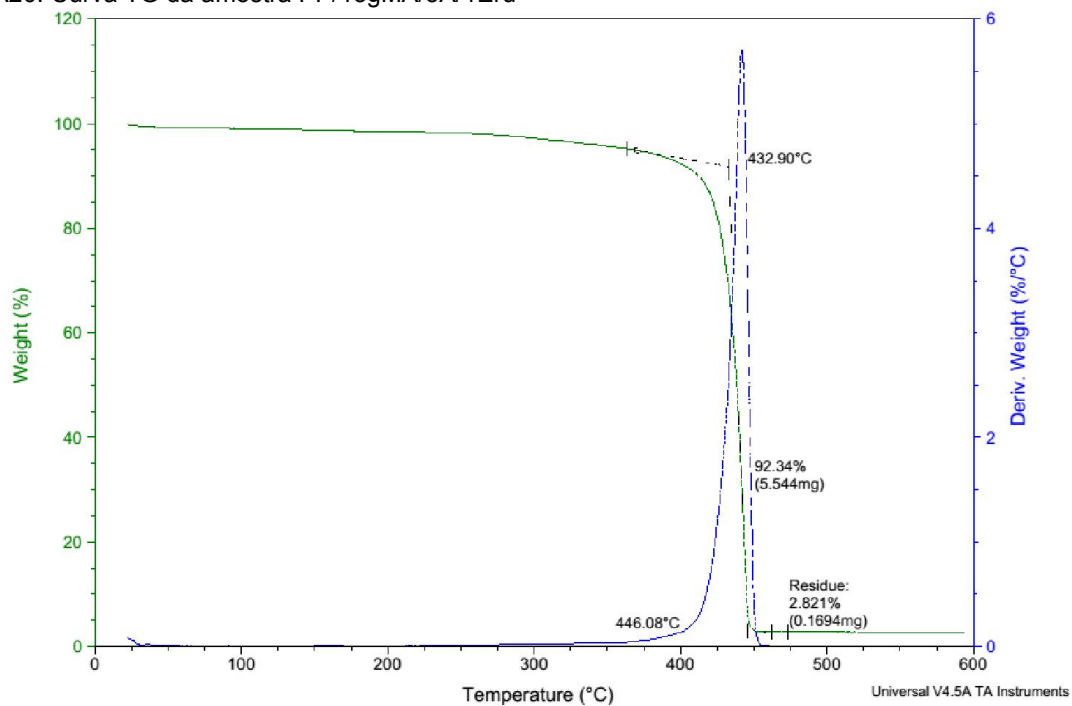


Figura A21. Curva TG da amostra PP/5A

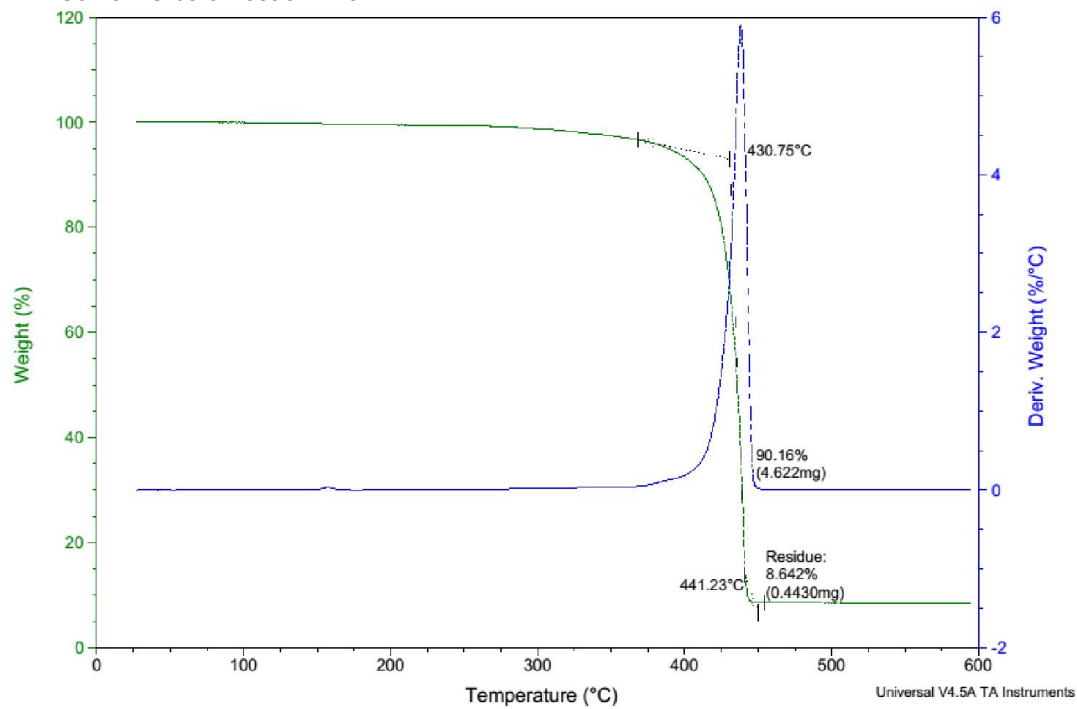


Figura A22. Curva TG da amostra PP/5gMA

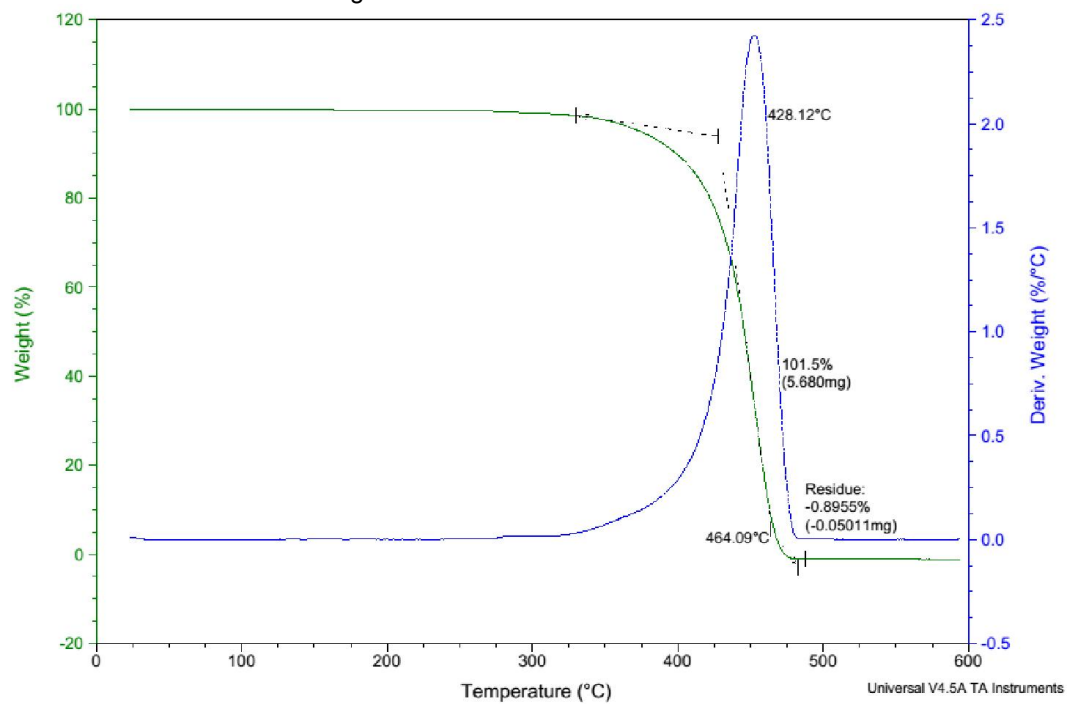


Figura A23. Curva TG da amostra PP/15gMA

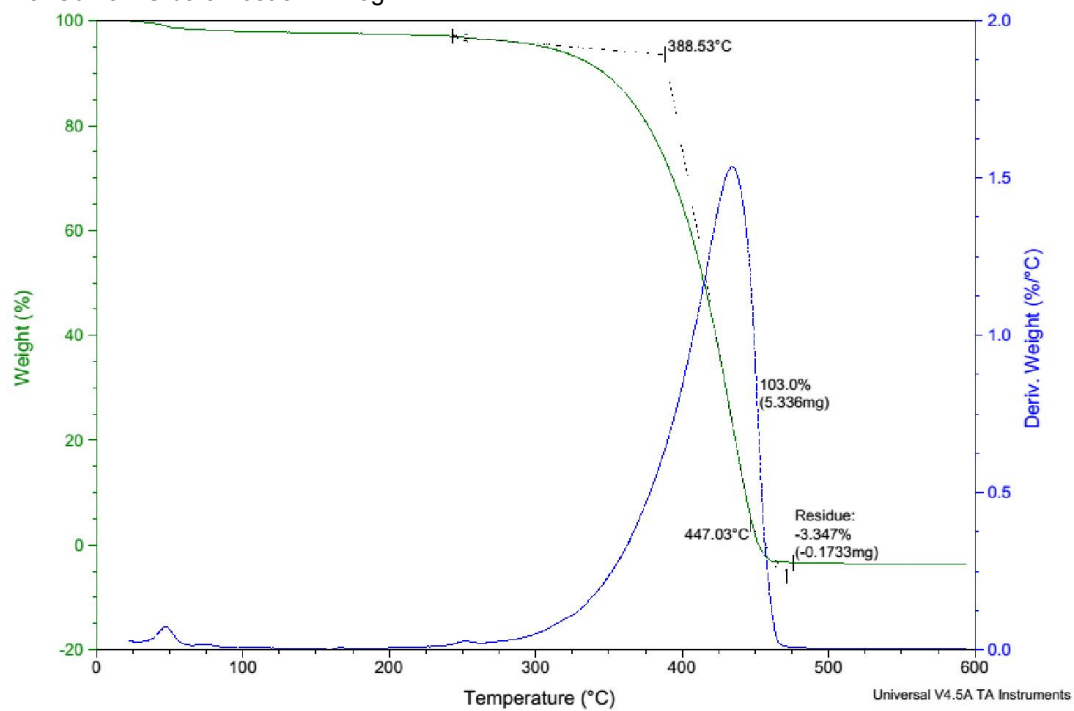


Figura A24. Curva TG da amostra PPH 103

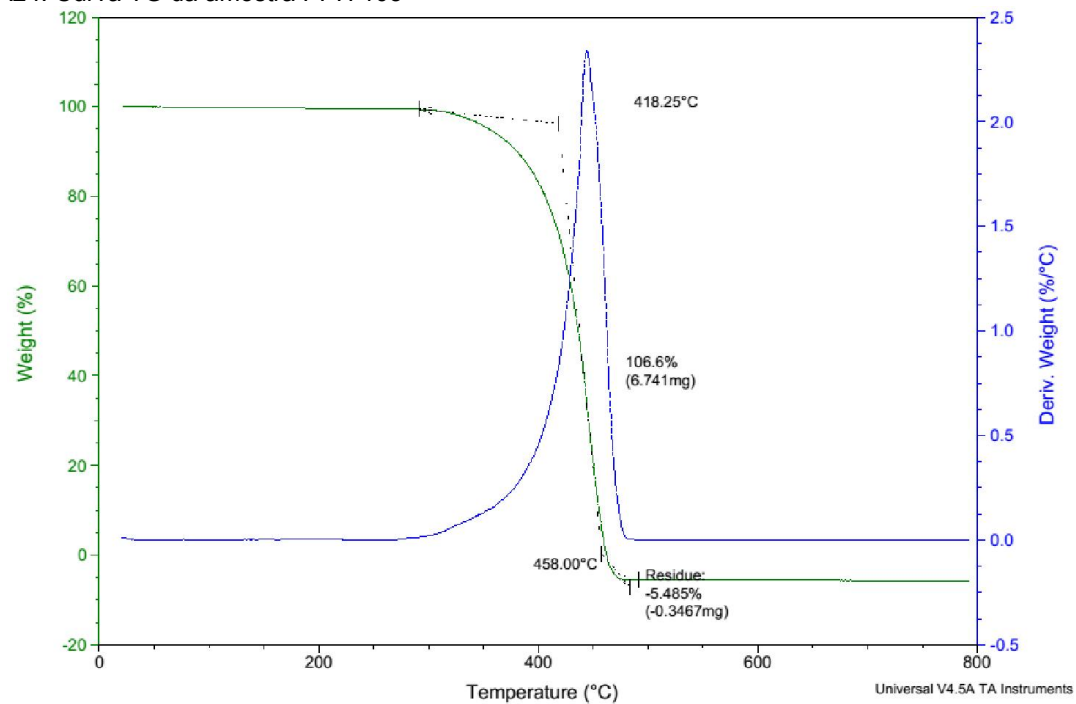
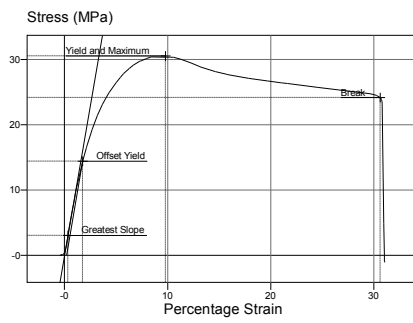
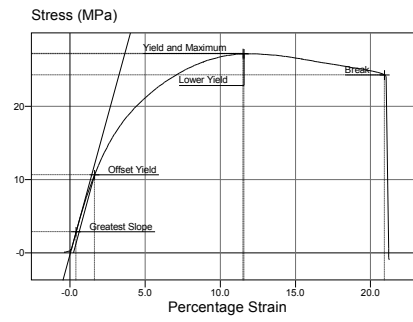




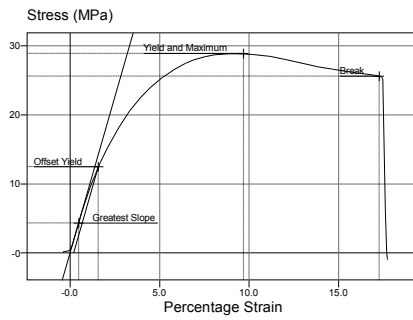
Figura A25. Curvas Tensão x Deformação das amostras: (a) PP/5gMA/5A, (b) PP/15gMA/5A, (c) PP/5gMA/5A/05Eru, (d) PP/15gMA/5A/1Eru, (e) PP/5A, (f) PP/5gMA, (g) PP/15gMA e (h) PPH 103



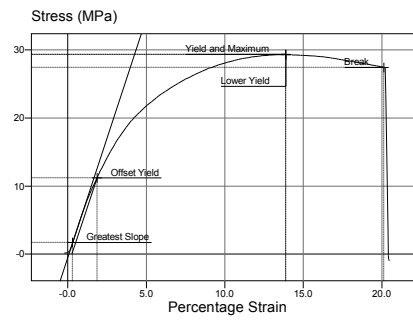
(a)



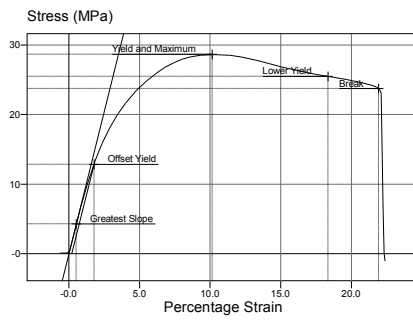
(e)



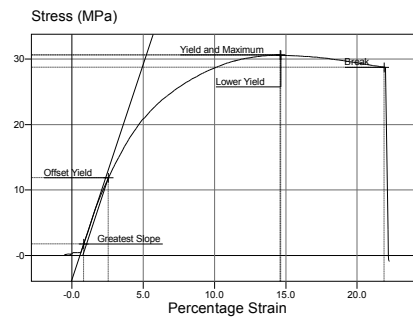
(b)



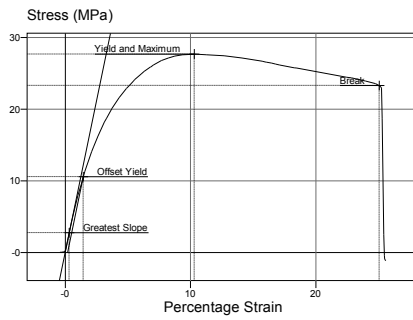
(f)



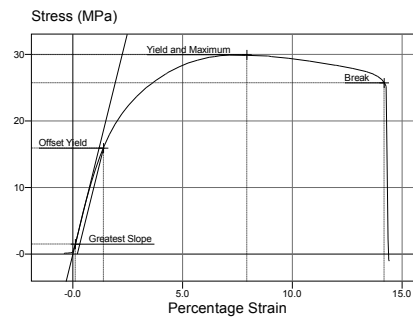
(c)



(g)



(d)



(h)

## Polipropileno H 103

**Subfamilia:**  
Homopolímero

**Descripción:**  
El H 103 es una resina de polipropileno de alto índice de fluidez con aditivos para uso general. Apto para moldeo por inyección. Tiene excelente procesabilidad y buen equilibrio rigidez/impacto.

**Aplicaciones:**  
Envases de pared delgada para alimentos y cosméticos, juguetes y aparatos electrodomésticos, tapas con lacre, compuestos, impermeabilización de bolsas de rafia o contenedores flexibles (*big bags*).

**Proceso:**  
Moldeo por inyección  
Recubrimiento por extrusión

### Propiedades de control:

	Método ASTM	Unidad	Valor
Índice de fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	40

### Propiedades típicas<sup>a</sup>:

	Método ASTM	Unidad	Valor
Densidad	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,905
Módulo de flexión, secante al 1%	D 790	MPa	1200
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia	D 638	MPa	34
Elongación en el punto de fluencia	D 638	%	12
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	101
Resistencia al impacto Izod a 23 °C	D 256	J/m	20
Temperatura de deflexión térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	98
Temperatura de deflexión térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	55
Temperatura de ablandamiento Vicat a 10 N	D 1525	°C	156

a) Pruebas en muestra moldeada por inyección según la norma ASTM D 4101

### Observaciones finales:

- Esta resina cumple la regulación para polímeros de olefinas del capítulo 177.1520 del CFR 21 de la Food and Drug Administration (FDA), vigente a la fecha de publicación de esta especificación. Los aditivos usados están aprobados por la regulación correspondiente de la FDA.
- La información de este documento se suministra de buena fe e indica valores típicos obtenidos en nuestros laboratorios y no debe ser considerada como absoluta ni constituye ninguna garantía. Solo las propiedades y valores que constan en el certificado de calidad constituyen la garantía del producto.
- En algunas aplicaciones, Braskem ha desarrollado resinas a medida para cumplir requisitos específicos.
- En caso de dudas sobre el uso o para discutir otras aplicaciones, contactar al área de servicios técnicos de Braskem.
- Para obtener información acerca de seguridad, manipulación, protección individual, primeros auxilios y eliminación de residuos, consultar la Ficha de datos de seguridad de productos químicos (FDSPO). Registro CAS n.º: 9003-07-0.
- Los valores que constan en este documento pueden cambiar sin previa comunicación de Braskem.
- Braskem no recomienda el uso de este producto para la fabricación de envases, piezas o cualquier otro tipo de producto usado para almacenar o estar en contacto con soluciones parenterales, o que tengan contacto con el interior del cuerpo humano.
- Esta resina no contiene la sustancia Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) en su composición.



Southern Clay Products, Inc.  
1212 Church Street  
Gonzales, TX 78629  
Phone: 800-324-2891  
Fax: 830-672-1903  
www.scprod.com

## Cloisite® 20A Typical Physical Properties Bulletin

### Description:

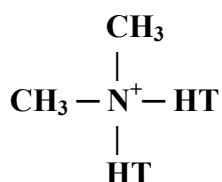
Cloisite® 20A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

### Designed Used:

Cloisite® 20A is an additive for plastics and rubber to improve various physical properties, such as reinforcement, CLTE, synergistic flame retardant and barrier.

### Typical Properties:

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	38%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

**Anion: Chloride**

(1) 2M2HT: dimethyl, dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2 $\mu$	6 $\mu$	13 $\mu$

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Packed Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Density, g/cc
7.35	13.55	1.77

X Ray Results:  $d_{001} = 24.2\text{\AA}$

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc.  
toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.



## Polybond<sup>®</sup> 3150

### Polymer Modifier

**Polybond 3150** is a chemically modified polyolefin.

#### Chemical Structure

Composition: Maleic anhydride modified homopolymer polypropylene

#### Features

- Chemical coupling agent for glass, mica, and talc reinforced polypropylene giving enhanced physical and thermal properties.
- Compatibilizer for blends such as polypropylene/polyamide and polypropylene/EVOH to improve processability and mechanical properties.
- Processing on any conventional thermoplastic processing equipment is feasible.
- Stabilized for both processing and long-term heat aging resistance.

#### Typical Physical Properties

Appearance	Pellets
Melt Flow Rate (230/2.16)	50.0 g/10 min. (ASTM D-1238)
Density @ 23°C	0.91 g/cc (ASTM D-792)
Melting Point	157°C (DSC)
Maleic Anhydride Level	0.5 weight %

#### Properties in 30% Glass-filled Polypropylene

Increase in Properties due to Addition of Polybond 3150

PROPERTY	1% PB 3150	2% PB 3150	3% PB 3150	5% PB 3150
Tensile Strength	17%	21%	23%	22%
Flexural Strength	18%	21%	22%	22%
Izod Impact				
Unnotched	64%	86%	86%	103%
Notched	0%	55%	68%	66%

Generation of above data was via twin screw extrusion. Polybond addition level is based on total weight of composite. Glass type is PPG 3242 1/8".

#### Suggested Processing Temperatures

Extrusion and Injection Molding

Feed Zone	190°C
Middle Zone	200°C
Front Zone	205°C
Die/Nozzle	210°C
Melt Temp	205°C - 220°C

#### Storage and Handling Precautions

Keep Polybond 3150 dry prior to processing since it is hygroscopic in nature. Tie liners of open gaylords when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, Polybond 3150 can be dried in a hopper dryer or oven for a few hours at 105°C to remove moisture.

A slight pungent odor is normal during processing of Polybond 3150. Purge equipment with polypropylene before and after running Polybond 3150.

**For additional handling information, please see the Material Safety Data Sheet.**

The information contained herein relates to a specific Chemtura product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheets. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Chemtura standard terms and conditions of sale under which the product is sold by Chemtura. NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. Nothing contained herein shall constitute permission or recommendation to practice any intellectual property without the permission of the owner.

Chemtura and the Chemtura logo are trademarks of Chemtura Corporation or one of its subsidiaries.

Copyright © 2007 Chemtura Corporation. All rights reserved.



## Armoslip® E powder

<b>Chemical description</b>	Erucamide	
	CAS No.	: 112-84-5
	EINECS/ELINCS No.	: 204-009-2
	TSCA status	: listed on inventory
<b>Specifications</b>	Color molten product	: 2 G max.
	Assay	: 98.5% min.
	Free fatty acid content	: 0.2% max.
	Moisture	: 0.05% max.
	Iodine value (g I <sub>2</sub> /100 g)	: 74-79
	Melting point	: 80-84°C
<b>Characteristics</b>	Appearance	: off-white powder, approx. 0.4 mm diameter
	Flash point (COC)	: approx. 230°C
	Vapor pressure, 20°C	: < 0.1 kPa
	Density, 90°C	: 850 kg/m <sup>3</sup>
	Bulk density	: 480 kg/m <sup>3</sup>
	Solubility in water	: practically insoluble
	(13Z)-13-docosenamide (C22=1)	: 87-94%
<b>Storage</b>	AkzoNobel recommends to store <i>Armoslip</i> E powder in a dry well-ventilated place at 25°C (77°F) max. Prolonged storage over 35°C (95°F) can cause some caking and discoloration.	
	When stored under the recommended storage conditions, <i>Armoslip</i> E powder will remain within the AkzoNobel specifications for a period of at least 12 months after delivery.	
<b>Packaging and transport</b>	The standard packaging is 20 kg net in a PE bag. A full pallet carries 1000 kg net.	
	Both packaging and transport meet the international regulations. For the availability of other packed quantities contact your AkzoNobel representative.	
	<i>Armoslip</i> E powder is classified as a non-dangerous good according to national and international transport regulations.	
<b>Safety and handling</b>	Please refer to the Material Safety Data Sheet (MSDS) for detailed information on the safe storage, use and handling of <i>Armoslip</i> E powder. This information should be thoroughly reviewed prior to acceptance of this product.	
	The MSDS is available at <a href="http://www.akzonobel.com/polymer">www.akzonobel.com/polymer</a> .	

## Food approvals

*Armoslip* E is approved for application in articles for indirect food contact and articles to carry water in various countries all over the world.

Some examples are (maximum allowed levels in % w/w can vary per application):

EEC	No limitations for all polymers
Australia	PE and PP: 0.2%
Japan	Containers: PE and PP: 1%, PS, HIPS, ABS: 0.1%
USA	Films: 0.1%, closures: 5%, other applications: no limitations

## Application

*Armoslip* E is a refined vegetable-based (rapeseed oil) erucamide with low color (typical at production 90 Pt-Co and low water content (typical 100 mg/kg). *Armoslip* E provides excellent slip effect and good anti-blocking performance.

When *Armoslip* E is thoroughly mixed with a polymer it reduces friction between the polymer and the processing equipment and also between polymer and polymer surfaces.

Due to a continuous migration a thin film of *Armoslip* E is formed on the surface of the finished product and this provides excellent slip and good anti-blocking performance. The mechanical and optical properties of the end-products are not altered significantly.

*Armoslip* E has a lower volatility and better high temperature stability than oleamide. This makes it especially useful for PP film application since it allows higher processing temperatures. The higher molecular weight of the erucamide causes a reduced migration in comparison to oleamide, which is beneficial if printing or sealing is carried out directly after film processing.

*Armoslip* E can be applied in a wide range of thermoplastic polymers. The addition level varies from 0.05 to 0.3% depending on the slip and anti-block effect needed and other additives present

*Armoslip* E facilitates over-printing and wet-printing when incorporated into ink formulations. These inks have improved slip and anti-blocking characteristics, along with better adhesion and resistance to both scratching and rub-off without undue increase of viscosity.

*Armoslip* E may be used to improve penetration, flexibility and slip or seal properties of wax and resin coated paper and paperboard. *Armoslip* E also may be used in adhesives, coatings, closures and EVA copolymers; as defoamer in paper and paperboard manufacturing; as a dye solubilizer and as surface lubricant in the manufacture of metal articles.

*Armospip* E due to its uniform particle size shows fast homogenization when mixed with other additives and/or polymers.

*Armospip* E is preferred for more demanding applications, as it offers higher purity and better color stability than the technical grades.

*Armospip* is a registered trademark of Akzo Nobel Chemicals B.V. or affiliates in one or more territories.

All information concerning this product and/or suggestions for handling and use contained herein are offered in good faith and are believed to be reliable. AkzoNobel Functional Chemicals, however, makes no warranty as to accuracy and/or sufficiency of such information and/or suggestions, as to the product's merchantability or fitness for any particular purpose, or that any suggested use will not infringe any patent. Nothing contained herein shall be construed as granting or extending any license under any patent. Buyer must determine for himself, by preliminary tests or otherwise, the suitability of this product for his purposes. The information contained herein supersedes all previously issued bulletins on the subject matter covered. The user may forward, distribute, and/or photocopy this document only if unaltered and complete, including all of its headers and footers, and should refrain from any unauthorized use. You may not copy this document to a website.

AkzoNobel Functional Chemicals  
Amersfoort, The Netherlands  
T +31 33 467 6767  
F +31 33 467 6151

E polymerchemicals.nl@akzonobel.com

AkzoNobel Functional Chemicals  
Chicago, U.S.A.  
T +1 312 544 7000  
1 800 828 7929 (Toll free US only)  
F +1 312 544 7188  
E polymerchemicals.na@akzonobel.com

[www.akzonobel.com/polymer](http://www.akzonobel.com/polymer)

Akzo Nobel (Asia) Co., Ltd.  
Shanghai, PR China  
T +86 21 2216 3600  
F +86 21 3360 7739

E polymerchemicals.ap@akzonobel.com